

6. FOLGE. 1955. BAND 16, HEFT 1-2

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude,
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

Der ganzen Reihe 451. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, W. WEIZEL

Herausgegeben von

H. KOPFERMANN
Heidelberg

F. MÖGLICH
Berlin



JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionsschluß am 15. Juni 1955

UNIVERSITY
OF MICHIGAN

SEP 22 1955

PHYSICS
LIBRARY

Inhalt

	Seite
G. Kienel, Halle (Saale): Zweistoffschichten. V. Diffusion von Silber in Selen. Mit 6 Abbildungen	1
U. Zorll, Halle (Saale): Zweistoffschichten. VI. Elektronenbeugungsuntersuchungen über Diffusionserscheinungen an dünnen Silber-Selen-Schichten. Mit 14 Abbildungen	7
U. Zorll, Halle (Saale): Zweistoffschichten. VII. Einwirkung der Quecksilberdampfreste auf die Diffusion von Silber in dünne Tellur- oder Selen-schichten. Mit 3 Abbildungen	27
S. Parthasarathy and D. S. Guruswamy, New Delhi (India): Sound Absorption in Liquids in Relation to Their Specific Heats. With 3 Figures	31
G. Heber, Jena: Zur Theorie der Elementarteilchen. I. Mit 3 Abbildungen	43
H. Reimann, Halle (Saale): Temperungseinfluß auf das Widerstandsverhalten von aufgedampften Wismutbolometern. Mit 7 Abbildungen	52
H. Reimann, Halle (Saale): Untersuchungen am Wismutbolometer bei rechteckig und sinusförmig modulierter Bestrahlung. Mit 16 Abbildungen	59
U. Schmidt, Kiel: Über Objekttreue von Phasenkontrastbildern handelsüblicher Phasenkontrastmikroskope. Mit 14 Abbildungen	68
H. Schilling, Frankfurt-Main: Thermokraftmessungen an Kupferoxydul im Existenzgebiet. Mit 4 Abbildungen	84
P. Gombás, E. Mágori, B. Molnár und É. Szabó, Budapest: Zur statistischen Theorie des Atomkerns. Mit 3 Abbildungen	93

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Prof. Dr. F. Möglich, (1) Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74, oder an Herrn Prof. Dr. H. Kopfermann, Heidelberg, Albert-Ueberle-Straße 7, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die Zeichnungen sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den Zitate n wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittelbar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band 34.— (U. S. \$ 8.16) zuzügl. Postgebühren.

Die Lieferung erfolgt bis zur Abbestellung, die nur für das Ende eines Bandes ausgesprochen werden kann.

ANNALEN DER PHYSIK

6. FOLGE * BAND 16, HEFT 1-2 * 1955

Zweistoffschichten. V

Diffusion von Silber in Selen

Von Gerhard Kienel

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

An dünnen, auf Glasunterlagen im Hochvakuum aufgedampften Schichten wurde die Diffusion von Silber in Selen bei 20° C untersucht und die „Anlaufkonstante“ bei verschiedenen Schichtdicken bestimmt. Mikroskopische Aufnahmen zeigen dabei auftretende Besonderheiten.

I. Einleitung

Werden zwei Stoffe im Vakuum verdampft und als nebeneinander liegende, sich etwas überlappende dünne Schichten auf einer Trägerfolie oder Trägerplatte aufgefangen, so läßt sich mitunter die Diffusion des einen Stoffes in den anderen beobachten. Dabei stellt sich in der ruhenden Schicht ein Konzentrationsgefälle an wandernden Ionen ein.

Durch Aufnahmen von Elektroneninterferenzen lassen sich nun in den dünnen Schichten Verbindungs- und Modifikationsbildungen zwischen den beiden beteiligten Stoffen in zeitlicher wie räumlicher Dehnung beobachten. Diese Untersuchungsmethode an dünnen Schichten mit den darin membratim ablaufenden Reaktionen¹⁾ wurde bereits für die Stoffe Silber und Tellur angewendet. Es liegen sowohl Beobachtungen über das Diffusionsverhalten des Silbers in das Tellur vor²⁾ als auch mit Elektronenbeugung vorgenommene Feststellungen der hierbei auftretenden Gitterbildungen³⁾.

Als Fortsetzung der bisherigen Untersuchungen werden nachfolgend einige Beobachtungen und Messungen am System Silber-Selen mitgeteilt.

II. Herstellung der Proben und Dickenmessung

Die Silber- bzw. Selenschichten wurden auf vorher mit Chromschwefelsäure, Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd gereinigten, plangeschliffenen Glasscheiben im Hochvakuum aufgedampft. Ein Ende des Objektträgers lag senkrecht über der Verdampfungsquelle, so, daß keilförmige Schichten entstanden. Der Aufbau der Proben ist aus Abb. 1 ersichtlich.

¹⁾ G. C. Mönch, Ann. Physik (6) **14**, 363 (1954); Naturwiss. **41**, 550 (1954).

²⁾ Th. Mohr, Ann. Physik (6) **14**, 367, 377 (1954).

³⁾ U. Zorll, Ann. Physik (6) **14**, 385 (1954).

Bei Stoffen, deren Siedepunkt unter etwa 1500°C liegt, bleiben im allgemeinen nicht alle auftreffenden Atome auf der Unterlage haften. Außerdem entstehen bei der verwendeten Versuchsanordnung durch „Reflexionen“ von Atomen an den Wänden des Rezipienten unproduzierbare Versuchsverhältnisse. Beim Verdampfen von Selen, dessen Siedepunkt bei Atmosphärendruck bei 685°C liegt, ist das in besonders starkem Maße der Fall. Um die „Reflexion“ von Selenatomen am Objektträger und an den Gefäßwänden zu

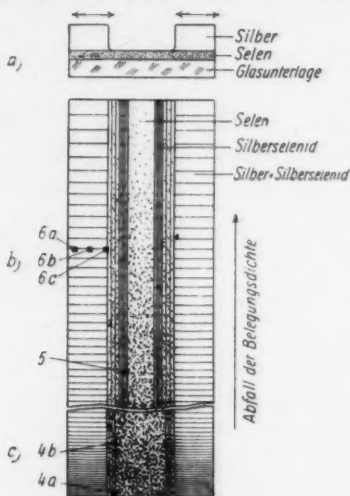


Abb. 1. Schematische Darstellung der Proben. a) Querschnitt vor Beginn der Diffusion, \leftrightarrow : Breite der Überlappungsschichten, b) Aufsicht 25 Tage nach Beginn der Diffusion. ■: Ort der Aufnahmen 5 und 6a) bis 6c); c) Aufsicht 16 Stunden nach Beginn der Diffusion. ■: Ort der Aufnahmen 4a) und 4b). Die Teilbilder b) und c) ergeben aneinander-gesetzt den gesamten Objektträger im Maßstab 1:1 wieder

Abstand der Verdampfungsquelle von der Blende 50 mm, der Abstand zwischen Blende und Objektträger etwa 1,4 mm.

Bei der Herstellung der eigentlichen Versuchsproben wurde anfänglich erst Selen, dann überlappend eine etwa zehnmal so dicke Schicht Silber aufgedampft⁴⁾. Da jedoch bei diesem Verfahren ein Teil des Selens beim Verdampfen des Silbers vom Objektträger wieder abdampfte, erwies es sich bei den zur Auswertung verwendeten Proben als notwendig, erst Silber, dann überlappend Selen aufzudampfen.

⁴⁾ Beim System Silber-Tellur mußte der Objektträger, um ein Abblättern zu verhindern, zuerst mit einer dünnen Schicht Silber bedampft werden. Diese Maßnahme erwies sich beim System Silber-Selen als überflüssig.

verhindern und somit bei der Dickenmessung die Lambertischen Gesetze zugrunde legen zu können, wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Anordnungen hierfür zeigt Abb. 2. Zur Herstellung keilförmiger Schichten dienten Glocken wie die in Abb. 2a wiedergegebene, zum Aufdampfen kleinerer Proben mit annähernd gleichmäßiger Schichtdicke kam das in Abb. 2b skizzierte Gefäß zur Anwendung. Den Unterschied zwischen den auf ungekühltem und gekühltem Objektträger kondensierten Schichten lassen die Abb. 3a, 3b und 3c erkennen. Die Ränder des bei Zimmertemperatur aufgedampften Feldes sind verwaschen, und es zeigen sich farbige Interferenzringe, aus deren Zahl und Breite Rückschlüsse auf die Dicke und den Dickenabfall am Rande der aufgedampften Schicht gezogen werden können. Es ist deutlich zu erkennen, daß die in Abb. 3a dargestellte Probe etwa die dreifache Dicke von der in Abb. 3b hat. Bei Abb. 3c wurde der Objektträger mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Man erhält eine gleichmäßig dicke Schicht und am Rand einen sehr steilen Dickenabfall. In jedem der drei Fälle betrug der

Abb. 3a
gleich
dampf
0: C

Abb. 3b
kühl
quel

Zur Dickenmessung diente ein Interferenzmikroskop der Firma W. Wittge, Miersdorf, mit dem sich die senkrecht über der Verdampfungsquelle liegende Schichtdicke d_0 feststellen ließ. Um die ungleichen Phasensprünge am Selen

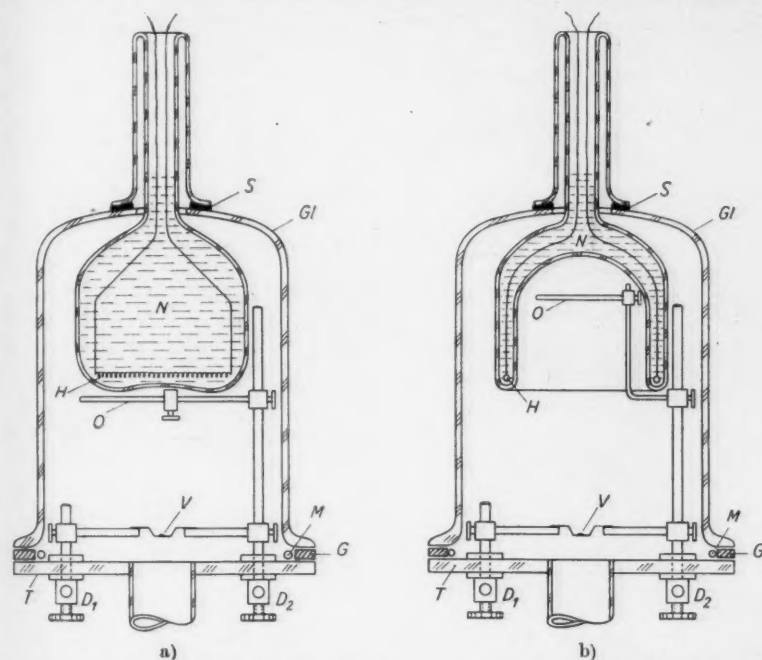


Abb. 2. Anordnungen zur Herstellung der Selen-schichten. a) für keilförmige, b) für fast gleichmäßig dicke Schichten. T: Pumpstempel; D_1 , D_2 : Stromdurchführungen; V: Ver-dampfungs-schiffchen; Gl: Glocke; S: Siegellackdichtung; G: Gummiring; M: Metallring; O: Objektträger; N: Flüssiger Stickstoff; H: Heizspirale zum schnelleren Verdampfen des flüssigen Stickstoffs vor dem Öffnen des Rezipienten. Maßstab etwa 1:4,5

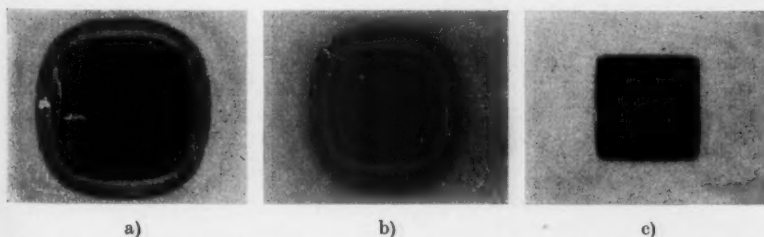


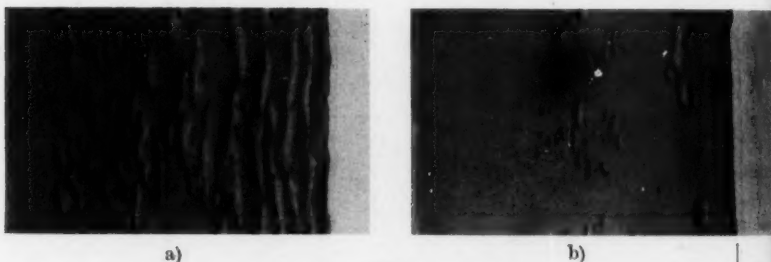
Abb. 3. Aufgedampfte Selen-schichten. a) und b) wurden bei nicht gekühltem, c) bei gekühltem Objektträger erhalten. Für alle drei Proben betrug der Abstand Verdampfungs-quelle-Objektträger 50 mm, der Abstand Blende-Objektträger 1,4 mm. Vergrößerung etwa 3fach

und Glas auszuschalten, wurde vor der Dickenmessung eine dünne Schicht Wismut überdampft. Die Dickenverteilung auf der Probe errechnet sich dann nach den Lambertschen Gesetzen⁵⁾ zu

$$d = d_0 \frac{A^3}{(r^2 + A^2)^{3/2}}$$

III. Meßergebnisse

Die Versuchsergebnisse stimmen im wesentlichen mit den am System Silber-Tellur gemessenen überein. Die Silberionen diffundieren in die Selen-



Richtung der Silbereinwanderung

Abb. 4. Mikro-Durchlichtaufnahmen der Anlaufschrift 16 Stunden nach Beginn der Diffusion. Die Aufnahmen a) und b) unterscheiden sich in der Dicke der aufgedampften Schichten (vgl. Abb. 1, in der jeweils der Ort der Aufnahmen durch 4a) und 4b) bezeichnet ist). Die an der rechten Bildseite markierte Kante ist die Diffusionsfront im Zeitpunkt der Aufnahme. Gesamtvergrößerung etwa 560fach (mikroskopisch: 250fach, photographisch: 2,2fach)

schicht und bewirken eine Aufweitung des Gitters. Die dabei entstehenden Kräfte können so stark werden, daß sich die Schicht von der Unterlage löst und sich faltet. Die Faltung tritt da auf, wo sich ursprünglich nur Selen befand. Sie begann in allen Fällen wenige Minuten bis Stunden nach der Herstellung der Probe zuerst an beiden Enden der keilförmigen Schicht. Abb. 4a und 4b zeigen die „Gebirgsbildung“ sechzehn Stunden nach Beginn der Diffusion. Abb. 5 ist fünfundzwanzig Tage später aufgenommen; die Faltung ist hier verglichen mit den vorhergehenden Abbildungen wesentlich stärker.



Richtung der Silbereinwanderung

Abb. 5. Mikro-Durchlichtaufnahme der Anlaufschrift fünfundzwanzig Tage nach dem Diffusionsbeginn am Ort 5 in Abb. 1. An der im äußersten rechten Bildfeld markierten Linie endet die Anlaufschrift. Gesamtvergrößerung etwa 140fach (mikroskopisch: 63fach, photographisch 2,2fach)

Im Gebiet der Überlappungsschicht, in der sich unmittelbar nach dem

⁵⁾ S. Methfessel, O. Böttger u. Th. Mohr, „Dünne Schichten, ihre Herstellung und Messung“, Halle (1953).

Aufdampfen Silberselenid⁶⁾ bildet, tritt keine Faltung im üblichen Sinne auf; es zeigen sich statt dessen nur unregelmäßige Erhebungen. Das kann folgenden Grund haben. Bei der Überlappungsschicht ist die Menge des in das Selen hineindiffundierten Silbers durch den starken Silberüberschuß und den kurzen Diffusionsweg konstant, die durch die Gitteraufweitung auftretenden Kräfte also überall gleich, wenn man von geringen Unterschieden, die von der Keilform der Schicht herrühren, absieht. Es entstehen keine bevorzugten Richtungen, die Faltung ist unregelmäßig. Es können auch noch andere Gründe für die Art der Faltung ausschlaggebend sein, so das Auftreten verschiedener Kristallisationsformen und Modifikationen⁶⁾.



Abb. 6. Mikro-Durchlichtaufnahmen der Überlappungsschicht an den in Abb. 1 bezeichneten Stellen. Vergrößerung etwa 115fach

Abb. 6 zeigt Mikroaufnahmen von verschiedenen Stellen der Überlappungsschicht (Silber wurde überlappend auf Selen aufgedampft). Bei Abb. 6a liegt ein Überschuß an Silber vor, bei Abb. 6b beginnt das überschüssige Silber abzuwandern, das Konzentrationsgefälle läßt sich deutlich erkennen, während bei Abb. 6c der Silberabbau beendet ist. Mit dem dunklen Saum am rechten Bildende von Abb. 6c schließt die Überlappungszone ab. Rechts von ihr beginnt die Anlaufschicht.

Da im Gebiet der eigentlichen Anlaufschicht ein Silber-Konzentrationsgefälle in Diffusionsrichtung vorhanden ist, ändert sich die Aufweitung des Gitters stetig und führt zu einer sich ebenfalls stetig ändernden Faltenbildung. Sie ist am stärksten an der Grenze Überlappungsschicht-Anlaufschicht (s. Abb. 5). Dabei folgt der Anlaufvorgang annähernd dem von C. Wagner⁷⁾ theoretisch hergeleiteten Anlaufgesetz

$$x^2 = 2 k t.$$

Die Berechnung der „Anlaufkonstanten“ k wurde auf die Breite der umgesetzten Selen-schicht bezogen. Wegen der starken Faltung kann die so bestimmte „Anlaufkonstante“ k nur als grober Näherungswert betrachtet

⁶⁾ Vgl. nachstehenden Aufsatz von U. Zorll.

⁷⁾ C. Wagner, „Chemische Reaktionen der Metalle“; Handbuch der Metallphysik, Leipzig (1940), Bd. I, 2. Teil, S. 123.

werden⁸⁾. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Dicke zwischen 40 und 250 $\mu\mu$ ließ sich wegen der starken Schwankung des zeitlichen Beginns der Faltung nicht beobachten. Größenordnungsmäßig stimmt die „Anlaufkonstante“ k am System Silber-Selen mit der am System Silber-Tellur gemessenen überein. Der Tabelle 1 ist die Abnahme der Anlaufkonstanten

Tabelle 1
„Anlaufkonstante“ k in Abhängigkeit von der Zeit t

Anlaufzeit t [Tage]	1/4	5/6	5/3	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Anlaufkonstante k [cm^2/Tag] $\cdot 10^3$	1,5	1,3	1,1	1,0	0,95	0,9	0,85	0,85	0,85	0,8	0,8	0,8

mit der Zeit zu entnehmen, ein Verhalten, das durch die Faltenbildung (Gebirgsbildung) und auftretenden Nachschubschwierigkeiten zu erwarten war. Für Schichtdicken über 50 $\mu\mu$ gleicht dieser Befund, d. h. die Abnahme von k , dem am System Silber-Tellur.

Ergänzende Feststellungen über das Auftreten von Verbindungen und Modifikationen bei dem gleichen Stoffpaar Ag—Se, die unter Verwendung von Elektronenbeugungsbildern gemacht wurden, bringt der nachfolgende Aufsatz von U. Zorll.

Die exaktere Erfassung der Anlaufvorgänge ist einer eingehenderen Untersuchung sowohl für Tellur als auch für Selen vorbehalten. In Hinblick auf die schon vorliegenden ausführlicheren Feststellungen der Reaktionsprodukte durch Elektroneninterferenzen sollen die vorstehenden Ergebnisse als Einführung angesehen werden.

IV. Zusammenfassung

Die Versuchsergebnisse über die Diffusion von Silber in Selen stimmen im wesentlichen mit den Beobachtungen am System Silber-Tellur überein. Das zeitliche Anwachsen der Anlaufschicht befolgt annähernd das von C. Wagner hergeleitete Anlaufgesetz $x^2 = 2kt$. Durch die Ablösung der Anlaufschicht bedingt ist der gemessene Wert der „Anlaufkonstanten“ k nur als grober Näherungswert zu betrachten.

Herrn Prof. Dr. G. C. Mönch danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wohlwollende Unterstützung.

⁸⁾ Für die genaue Berechnung der Anlaufkonstanten k müßte die Breite der Anlaufschicht (d. i. die Breite des ungefalteten Bandes) bekannt sein. Bei den hier benutzten Proben ist diese ohne Beschädigung der Proben nicht meßbar. Um wenigstens die Größenordnung zu erfassen, wurde die Breite der umgesetzten Selen-schicht als Maß für die Messung der „Anlaufkonstante“ zugrunde gelegt.

Halle (Saale), II. Physikalisches Institut der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1954.

Zweistoffschichten. VI

Elektronenbeugungsuntersuchungen über Diffusionserscheinungen an dünnen Silber-Selen-Schichten

Von U. Zorll¹⁾

Mit 14 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Wird eine dünne Selen-schicht etwas überlappend neben eine relativ dicke Silberschicht aufgedampft, so diffundiert das Silber in die Selen-schicht hinein. Die bei Zimmertemperatur vorgenommenen Elektronenbeugungsuntersuchungen dieses Vorganges ergaben, daß sich dabei die Verbindung Ag_2Se bildet. Das Gitter dieser Verbindung hat zwar nur eine niedrige Symmetrie, kann aber als „pseudo-kubisch“ bezeichnet werden, zumal es sich bei Temperaturen oberhalb von ungefähr 130°C in das bekannte, streng kubisch-raumzentrierte Gitter der Hochtemperaturmodifikation des Ag_2Se umwandelt. Unter bestimmten Umständen tritt bei dem pseudo-kubischen Gitter auch eine Umwandlung in ein eindeutig rhombisches ein, dessen $[001]$ -Achse senkrecht zur Oberfläche des Schichtträgers orientiert ist. Die untersuchten Selen-schichten lagen in einem Dickenbereich von $3\text{--}15\text{ }\mu\mu$, die Silberschichten in einem Bereich von $8\text{--}30\text{ }\mu\mu$. Die Dicken der Aufdampfschichten wurden entweder durch ihre Lichtabsorption oder interferometrisch gemessen. Sie ließen sich auch aus den verdampften Substanzmengen berechnen.

A. Einleitung und Problemstellung

In der vorangegangenen Arbeit²⁾ dieser Veröffentlichungsreihe wurden Erscheinungen behandelt, die bei der Diffusion von Silber in Selen-schichten auftraten, wenn beide durch Aufdampfen im Vakuum auf dünne Trägerhäutchen hergestellt wurden. Danach zeigte sich eine Ausbildung von Zonen, sowie unter bestimmten Umständen ein Ablösen der Schichten von der Unterlage. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hierfür Gitterumwandlungen die Ursache sind, und es erschien daher lohnend, diese Vorgänge von der strukturellen Seite her zu untersuchen, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Die geeignetste Methode zur Untersuchung derartiger membratim verlaufender Reaktionen^{2a)} in dünnen Schichten ist die Beobachtung der Elektroneninterferenzen, die bei ihrer Durchstrahlung mit schnellen Elektronen

¹⁾ Gekürzte Fassung der von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle angenommenen Dissertation.

²⁾ G. Kienel, Ann. Physik (6) **16**, 1 (1955).

^{2a)} G. C. Mönch, Naturwiss. **41**, 550 (1954).

entstehen. Sie ergeben unter anderem Aufschlüsse über das Kristallgitter der durchstrahlten Substanz und damit auch über diese selbst. Für die Untersuchungen waren die folgenden Voraussetzungen von Wichtigkeit:

1. Die Herstellung der Aufdampfschichten erfolgte in der Elektronenbeugungsanlage, damit diese unmittelbar danach durchstrahlt werden konnten.

2. Die Schichtdicke der aufgedampften Substanzen ließ sich interferometrisch oder durch Messung ihrer Lichtabsorption bestimmen.

3. Um die Diffusionsvorgänge zu verfolgen, konnte die ganze Schicht vor dem dann als Sonde wirkenden Elektronenstrahl vorbeigeschoben und zur Feststellung von Texturen auch gegen den Strahl geneigt werden.

4. Eine Temperung der Schicht in der Anlage sowie eine meßbare Temperaturerhöhung während der Elektroneninterferenzaufnahme war möglich.

B. Experimentelle Grundlagen der Untersuchungen

I. Einzelheiten der Elektronenbeugungsanlage

Die Elektronenbeugungsanlage wies für die vorgesehene Aufgabe einige nachstehend näher beschriebene Besonderheiten auf. Der Durchmesser des Elektronenstrahles betrug wegen der Ausblendung auf dem Präparat höchstens 0,12 mm; ein auf einer belichteten Platte ausgemessener Primärfleck hatte einen Durchmesser von 0,3 mm. Im Abstand von 36 cm hinter dem Objekt befanden sich die Photoplatten bzw. der Leuchtschirm. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen lag im allgemeinen zwischen 45 und 60 kV, deshalb durfte die Dicke der durchstrahlten Schicht nicht größer als ungefähr 60 μ sein (vgl. Angaben von Möllenstedt³⁾), von denen noch etwa 30 μ auf das Trägerhäutchen anzurechnen sind.

Die Objektjustiervorrichtung war nach einem von Lassen und Brück⁴⁾ angegebenen Prinzip gebaut worden und ermöglichte durch Drehen von drei ineinandergesteckten Kegelschliffen eine meßbare Verschiebung und Kippung

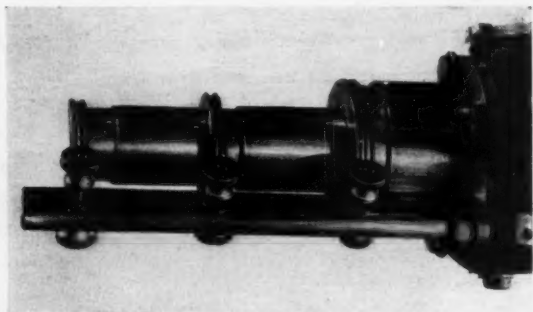
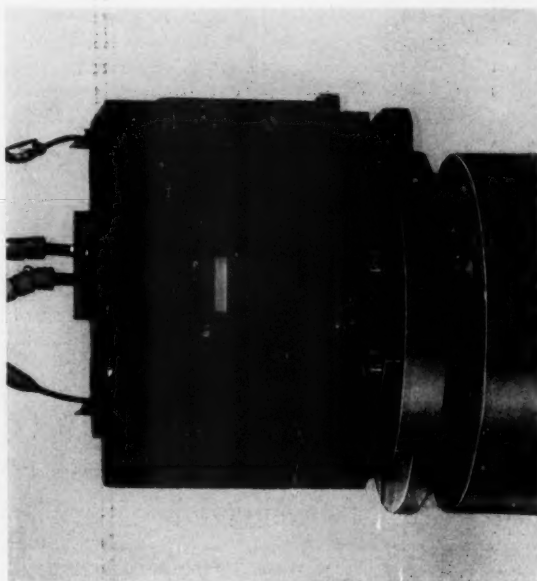
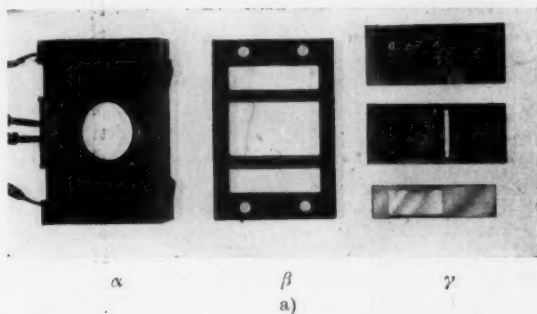


Abb. 1. Objektjustiervorrichtung mit Schliffklemmvorrichtung. In die Rille des Griffendes der einzelnen Kegelschliffe ist ein Drahring eingelegt, der durch die Rändelschrauben zusammengezogen wird und damit den Schliff festhält. Die auf den einzelnen Schliffmänteln angebrachten Gradeinteilungen sind im Bild nicht erkennbar

³⁾ G. Möllenstedt, Nachr. Gött. Akad. (Math.-Physik. Kl.) 1946, 83.

⁴⁾ H. Lassen u. L. Brück, Ann. Physik (5), 22, 65 (1935).

des Objektes im Vakuum. Diese Justiervorrichtung zeigt die Abb. 1, in der auch zu erkennen ist, wie die Schliffe sich einzeln durch Drahtringe festklemmen lassen, damit bei einer Drehung eines von ihnen die anderen nicht mitgenommen werden.



b)

Abb. 2. a) Einzelteile der Objekthalterungs- und Temperungsanordnung. α : Das eigentliche Temperklötzchen mit den Zuführungen für den Heizdraht (außen) und das Thermoelement (innen), β : Das Abdeckblech, γ : Zwei der benutzten Objektträgerbleche und darunter ein Glasstäbchen für die Schichtdickenbestimmung. b) Ansicht des Temperklötzchens auf der Justiervorrichtung. Vor ihm die Schablone, durch die eine teilweise Bedampfung des Trägerhäutchens ermöglicht wird

In der Abb. 2a) sind dann die Einzelteile der Objekthalterungs- und Temperungsvorrichtung wiedergegeben. Über γ (oberes und mittleres Bild) sieht man zwei der benutzten Trägerbleche, die aus 1 mm-starkem Kupferblech bestehen. Über den Schlitz bzw. die Löcher waren die dünnen Trägerhäutchen aus Kollodium (Zaponlack) gespannt, deren Dicke sich interferometrisch⁵⁾ messen ließ. Das Temperklötzchen (Abb. 2a) über α) ist in der Mitte mit einer flachen, breiten Nute für das Trägerblech und mit noch zwei weiteren, schmalen Nuten zur Aufnahme je eines Glasstäbchens (Abb. 2a) über γ , unteres Bild) versehen. Die Glasstäbchen werden wie das Trägerhäutchen bedampft und ermöglichen so die weiter unten beschriebene Schichtdickenbestimmung⁶⁾. Das Temperklötzchen besteht ebenfalls aus Kupfer und ist mit mehreren Bohrungen versehen, in die ein Heizdraht isoliert eingezogen ist. Auf diese Weise wird eine Erwärmung des Klötzchens und damit des Objektes ermöglicht. Im Klötzchen befindet sich noch ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement, dessen eine Lötstelle direkt am Trägerblech anliegt.

Die Einzelteile werden durch das Abdeckblech (Abb. 2a) über β) zusammengehalten. Ein zwischen das Blech und das Klötzchen gelegtes Glimmerblättchen bewirkt, daß nur die Hälfte der Glasstäbchenoberfläche bedampft wird. Das Klötzchen kann auf die Objektjustiervorrichtung aufgesetzt werden, wobei sich zwischen beiden noch eine 3 mm starke Ergänzungsplatte zur Wärmeisolierung befindet. Auf diese Weise läßt sich das Klötzchen in Vakuum mehrere Stunden hindurch ohne eine störende Erwärmung der benachbarten Teile auf Temperaturen bis zu 250° C bringen. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen fanden aber, wenn es nicht ausdrücklich anders vermerkt ist, bei Zimmertemperatur statt.

Abb. 2b) zeigt das Klötzchen auf der Justiervorrichtung und davor eine Schablone, die fest mit dieser verbunden ist und beim seitlichen Verschieben des Temperklötzchens nicht mitbewegt wird. Sie ermöglicht, daß nur ein Teil des Häutchens und eins der Glasstäbchen (und dieses nur zur Hälfte), jeweils mit einer Substanz bedampft werden können. Dadurch überlappen sich die Selen- und die Silberschicht auf dem Häutchen zum Teil, während sich auf dem einen Glasstäbchen nur Silber und auf dem anderen nur Selen niedergeschlagen hat.

Senkrecht unter dem Objekt im Abstand von 6,4 cm befindet sich in der Elektronenbeugungsanlage die Aufdampfvorrichtung. Sie besteht aus zwei elektrisch heizbaren Wolframschiffchen zur getrennten Verdampfung der Elemente Silber und Selen. Das Trägerhäutchen kann mittels der Justier- vorrichtung in die zur Aufdampfung geeignetste horizontale Lage gebracht werden.

II. Verfahren zur Schichtdickenbestimmung

Die Möglichkeiten einer Massenbestimmung der Substanzen, die sich auf dem Trägerhäutchen befinden, sind von Boettcher⁷⁾ bereits mit den dabei auftretenden Schwierigkeiten diskutiert worden. Im hier vorliegenden Falle kam an Stelle einer praktisch kaum durchführbaren direkten Massenbestim-

⁵⁾ G. C. Mönch, *Optik* 8, 550 (1951).

⁶⁾ Hierbei ist vorausgesetzt, daß sich die Substanz auf dem Glasstäbchen und auf der Kollodiumschicht in gleicher Weise niederschlägt. Im folgenden Abschnitt über die Dickenmessung wird die Berechtigung dieser Annahme näher erläutert.

⁷⁾ A. Boettcher, *Z. angew. Physik* 2, 193 (1950).

mung nur eine Dickenbestimmung der Schichten in Frage. Eine Berechnung der Masse einer dünnen Schicht aus ihrer Dicke (d. h. ihrem Volumen) setzt die Kenntnis der Dichte der Substanz voraus. Eine Änderung der Dichte bei dünnen Schichten tritt für Silber nach Khamsavi und Donaldson⁸⁾ nicht auf, bei den Selen-schichten ist sie — wenn überhaupt vorhanden — sicher so gering, daß sie wegen der relativ großen Fehlergrenze der Schichtdickenbestimmung, die weiter unten angegeben wird, ohne Einfluß bleibt. Für massives Silber beträgt die Dichte 10,5 g/cm³. Da die Selen-schichten sich nach ihrem (in Durchsicht) orangefelben Aussehen und ihren Elektronenbeugungsdiagrammen als amorph erwiesen, wurde für sie die Dichte dieser Selenmodifikation von 4,28 g/cm³ angenommen.

Die Dickenmessung konnte wegen zu großer experimenteller Schwierigkeiten nicht direkt an den Schichten vorgenommen werden, die auf das Trägerhäutchen aufgedampft waren, sondern mußte an den auf die Glasstäbchenoberflächen mitaufgedampften erfolgen, wobei angenommen wird, daß sich beim Aufdampfen die Substanz auf den Glasoberflächen stets in der gleichen Dicke niederschlägt wie auf dem Kollodiumhäutchen. Aus geometrischen Gründen müßte das der Fall sein. Sicher sind aber die Kondensationsbedingungen auf dem Häutchen andere als auf der Glasoberfläche und auch nicht in jedem Fall konstant. Da dieser Sachverhalt einer experimentellen Prüfung nur sehr schwer zugänglich ist, wurde lediglich bei allen später auf den Glasoberflächen ausgemessenen Schichten ein visueller Vergleich mit den gleichzeitig auf den Häutchen niedergeschlagenen vorgenommen. Krasse Unterschiede im Ton und in der Sättigung ihrer Farbe konnten nicht festgestellt werden, wobei zu beachten ist, daß sich diese beiden charakteristischen Eigenschaften der dünnen Silber- und Selen-schichten mit ihrer Dicke erheblich ändern.

Die praktischste und genaueste Meßmethode der interferometrischen Dickenmessung mit dem Köstersschen Doppelpisma⁵⁾ kam wegen der Unebenheiten der Glasstäbchenoberflächen mit ausreichender Genauigkeit nur für Dicken über 25 μ in Frage. Die Dicke dünnerer Schichten wurde durch ihre Lichtabsorption gemessen.

Zu diesem Zweck wurde paralleles Licht durch eine 6 mm \times 2 mm große Blende auf ein gegen Streulicht abgeschirmtes Selen-Photoelement eingestrahlt. Direkt vor der Blende befand sich das zur Hälfte mit der zu messenden Schicht bedampfte (planparallele) Glasstäbchen. Den vom Photoelement gelieferten Strom zeigte ein Galvanometer an, dessen Ausschlag der einfallenden Lichtintensität proportional war. Der Strom in der Lampe hatte bei jeder Messung den gleichen Wert und blieb während der Messung konstant⁹⁾. Außerdem fiel das Licht stets auf die gleiche Stelle des Photoelementes ein.

Die charakteristische Größe für die Lichtabsorption ist der von der Schichtdicke abhängige „Absorptionsexponent“ k_i :

$$k_i = \lg \frac{J_0}{J}. \quad (1)$$

⁸⁾ A. Khamsavi u. W. K. Donaldson, *Nature* **159**, 228 (1947).

⁹⁾ Als Lichtquelle diente eine 6-Volt-Punktlichtlampe mit zwei gekreuzten Wendeln. Der Lampenstrom betrug 2,8 A.

Dabei ist mit J_0 die Intensität des Lichtes, das lediglich die Glasplatte durchsetzt hat und mit J die Intensität des durch die Glasplatte und die Schicht gegangenen Lichtes bezeichnet. Die Messung von k_i wurde mit weißem, gelbem (Schott-Filter OG 1) und blauem (Schott-Filter BG 7) Licht ausgeführt. Hierdurch konnten beim Aufdampfen entstandene Verunreinigungen der Schichten, die sich deutlich in einer Änderung des für reine Silberschichten charakteristischen blauen Farbtones bzw. für reine Selen-schichten orange-gelben Farbtones zeigten, wahrgenommen werden. Derartige Schichten wurden dann nicht weiter untersucht.

Die Messung der Schichtdickenabhängigkeit von k_i ist an Hand der Abb. 3 leicht verständlich. Die beiden Glasplatten G_1 und G_2 befinden sich nahezu senkrecht über dem Schiffchen mit der zu verdampfenden Substanz S . Die größere Schichtdicke d_2 auf G_2 kann interferometrisch bestimmt werden. Die auf G_1 befindliche Schicht, deren Absorptionsexponent k_i gemessen wird, hat dann die Dicke

$$d_1 = \frac{r_2^2}{r_1^2} \cdot d_2, \quad (2)$$

wobei r_1 und r_2 die Abstände der Glasplatte vom Schiffchen bedeuten. Zur Kontrolle der Richtigkeit der Gleichung (2) wurden außerdem bei einigen dickeren Schichten auf G_1 erst ihr Absorptionsexponent k_i und dann ihre Schichtdicke interferometrisch gemessen¹⁰⁾. Die Ergebnisse der Eichmessungen für Silber und Selen sind in den Abb. 4a) und 4b) wiedergegeben. Bei Silberschichten wird wegen zu geringer Absorption die Meßmethode für Dicken unter $12 \text{ m}\mu$ ungenau.

Abb. 3. Zur Messung der Schichtdickenabhängigkeit des Absorptionsexponenten k_i . S : Schiffchen mit Substanz, r_1 und r_2 Abstände der Glasplatten G_1 und G_2 von S

Bei den vielen Aufdampfungen, die zur Eichung der Absorptionsmethode notwendig waren, wurden die Aufdampfbedingungen, vor allem die Aufdampfgeschwindigkeit¹¹⁾, die für beide Elemente etwa bei $0,1 \text{ mg/sec}$ lag, und der Abstand der Schichtträger von dem Schiffchen in gewissen Grenzen variiert; letzterer lag zwischen 4 und 8 cm. Es stellte sich jedoch heraus, daß hierbei die „spezifische Verdampfungs-menge“ z , die gegeben ist durch

$$z = \frac{m}{d \cdot r^2}, \quad (3)$$

(m verdampfte Menge, r Abstand des Schiffchens von dem senkrecht über ihm befindlichen Schichtträger, d Schichtdicke) stets ungefähr den gleichen, für die betreffende Substanz charakteristischen Wert annahm. Als Mittelwerte ergaben sich:

$$\text{für Silber: } z = (3,04 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{m}\mu \cdot \text{cm}^2}; \quad z_{\text{theor.}} = 3,30 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{m}\mu \cdot \text{cm}^2}$$

$$\text{für Selen: } z = (1,25 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{m}\mu \cdot \text{cm}^2}; \quad z_{\text{theor.}} = 1,35 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{m}\mu \cdot \text{cm}^2}.$$

¹⁰⁾ Für diese Messungen konnten Glasplatten benutzt werden, deren Oberflächen-einheit auch eine genaue Bestimmung der Schichtdicken unter $25 \text{ m}\mu$ gestattet.

¹¹⁾ Die Aufdampfgeschwindigkeit ist gleich der verdampften Substanzmenge dividiert durch die Aufdampfzeit.

Die rechts stehenden theoretischen Werte wurden mit den oben angegebenen Dichten unter der Voraussetzung berechnet, daß die Verdampfung der Substanz nur in den oberen Halbraum über dem Schiffchen hinein erfolgt und die Dampfstrahlen das Lambertsche Kosinusetz befolgen. Beide Bedingungen sind zwar, wie weitere Versuche zeigten, nicht streng erfüllt, stellen aber doch für diesen Fall eine ausreichende Näherung dar.

Die endgültige Dickenbestimmung der in der Elektronenbeugungsanlage aufgedampften Schichten ging auf Grund der obigen Ergebnisse folgendermaßen vor sich: Je nach der gewünschten Schichtdicke ließen sich mit Hilfe der experimentell ermittelten \bar{z} -Werte nach (3) die zu verdampfenden Sub-

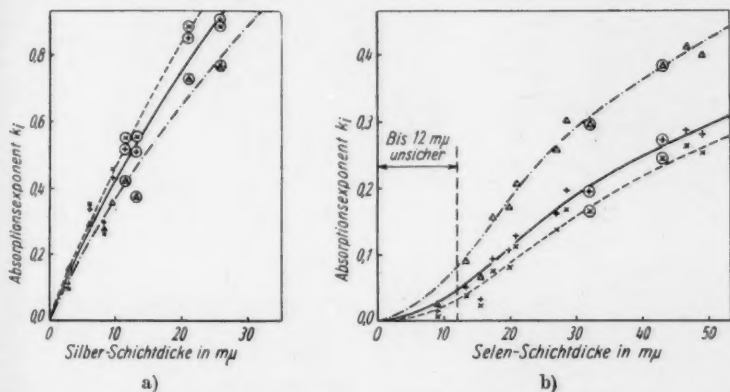


Abb. 4. Dickenabhängigkeit des Absorptionsexponenten k_i von a) Silberschichten und b) Selenschichten. Die Messung wurde ausgeführt für weißes ($i = w$), gelbes ($i = g$) und blaues Licht ($i = b$). Für die mit einem kleinen Kreis umgebenen Meßpunkte erfolgte die Schichtdickenmessung direkt interferometrisch, für die anderen durch Berechnung gemäß Gl. (2). Man beachte den Ordinatenmaßstab von a) im Vergleich zu b). Die Bezeichnung der Kurven ist folgendermaßen: k_w —, Meßpunkte für diese Kurve +; k_g ---, Meßpunkte für diese Kurve x; k_b - · - ·, Meßpunkte für diese Kurve Δ

stanzmengen berechnen, die dann auf einer Waage hinreichend genau ausgewogen werden konnten. Die Bestimmung des Absorptionsexponenten k_i ermöglichte weiterhin eine Kontrolle, ob die niedergeschlagenen Schichten auch wirklich die gewünschten Dicken hatten. Lediglich für Selenschichten unter 12 $m\mu$ erfolgte die Dickenbestimmung allein aus der verdampften Menge.

Außer der gewissen unsicheren Kenntnis über die Gleichheit der Kondensationsbedingungen auf den Glasoberflächen und Trägerhäutchen kommt als weitere Fehlerquelle noch hinzu, daß bei der Aufdampfung Fremdatome und Moleküle mit niedergeschlagen werden, deren Ausmaß sich schlechthin überhaupt nicht erfassen läßt, aber sicher auch von Bedeutung ist. Die Genauigkeit des Dickenmeßverfahrens beträgt deshalb aus diesen angeführten Gründen bei vorsichtiger Schätzung nur etwa $\pm 25\%$.

C. Elektroneninterferenzen der bei den Diffusionsuntersuchungen festgestellten Substanzen

Um die Strukturen der bei den Diffusionsvorgängen beteiligten und entstehenden Stoffe untersuchen zu können, wurden die dünnen Silber- und Selenschichten in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen auf dünne Kollodiumträgerhäuten aufgedampft. Bei der Durchstrahlung der Schichten waren dann verschiedene Elektroneninterferenzdiagramme zu beobachten, die einer besseren Übersicht wegen in diesem Abschnitt C zunächst erst einmal systematisch aufgezählt und besprochen werden sollen. Auf die Versuchsmethodik und die Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen gehen im einzelnen die Abschnitte D und E ein, in denen dann mitgeteilt wird, wo und unter welchen Versuchsbedingungen diese Interferenzdiagramme und die Substanzen, denen sie zugeordnet sind, beobachtet wurden.

I. Eichsubstanz und reine Elemente

Für die Elektroneninterferenzen gilt die Braggsche Gleichung:

$$\frac{2 \sin \vartheta/2}{\lambda} = \frac{n}{d} = |\mathfrak{h}|, \quad (4)$$

worin d den Netzebenenabstand, n die Ordnung der Interferenz, $\vartheta/2$ den Glanzwinkel und λ die Wellenlänge der Elektronen bedeutet. Weiter ist \mathfrak{h}

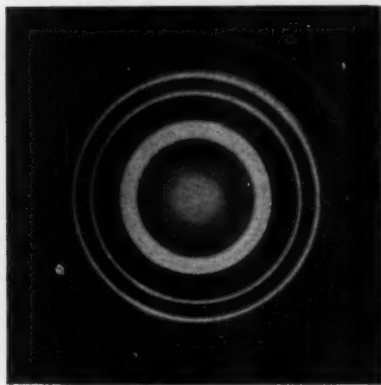


Abb. 5. Interferenzdiagramm einer polykristallinen Silberschicht

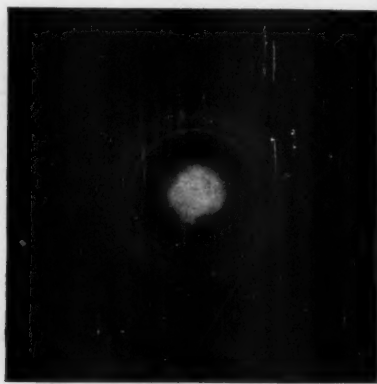


Abb. 6. Interferenzdiagramm einer amorphen Selenschicht. Die im Diagramm noch schwach erkennbaren scharfen Interferenzringe rühren von kleinen Fremdkriställchen her, wie sie z. B. in Abb. 10b) zu erkennen sind (s. U. Zorll²¹⁾)

der einem Interferenzpunkt zugeordnete Vektor im reziproken Gitter, seine Komponenten sind die Ebenenindizes h_1 , h_2 und h_3 . Die Bestimmung von λ aus der Beschleunigungsspannung der Elektronen war nicht genau genug

möglich, deshalb diene nach König¹²⁾ das kubisch kristallisierende LiF als Eichsubstanz, dessen Gitterkonstante $a_{\text{LiF}} = (4,020 \pm 0,002) \text{ \AA}$ beträgt. Es wurde einfach auf die Rückseite des Trägerhäutchens aufgedampft und mit der zu eichenden Substanz durchstrahlt. Ein solches Eichdiagramm ist z. B. in Abb. 7c) wiedergegeben.

Die aufgedampften Silberschichten zeigten das bekannte Pulverdiagramm des kubisch-flächenzentrierten Gitters (Abb. 5), die Ringschärfe deutete qualitativ auf einen feinkristallinen Schichtaufbau ohne Vorzugsrichtungen hin. Die Diagramme sämtlicher untersuchten Selen-schichten, deren Dicke bis zu $15 \text{ m}\mu$ betrug, ließen — wie oben schon erwähnt wurde und wie Abb. 6 zeigt — auf eine amorphe Struktur schließen. An diesem Zustand änderte sich auch nach mehrtägiger Lagerung (bei Zimmertemperatur) nichts, eine Modifikationsänderung war während dieser Zeit nicht zu beobachten.

II. „Pseudo-kubische“ und kubische Modifikation des Silberselenids

Dem Zustandsdiagramm des Zweistoffsystems Silber—Selen¹³⁾ entnimmt man, daß es eine wohldefinierte Ver-

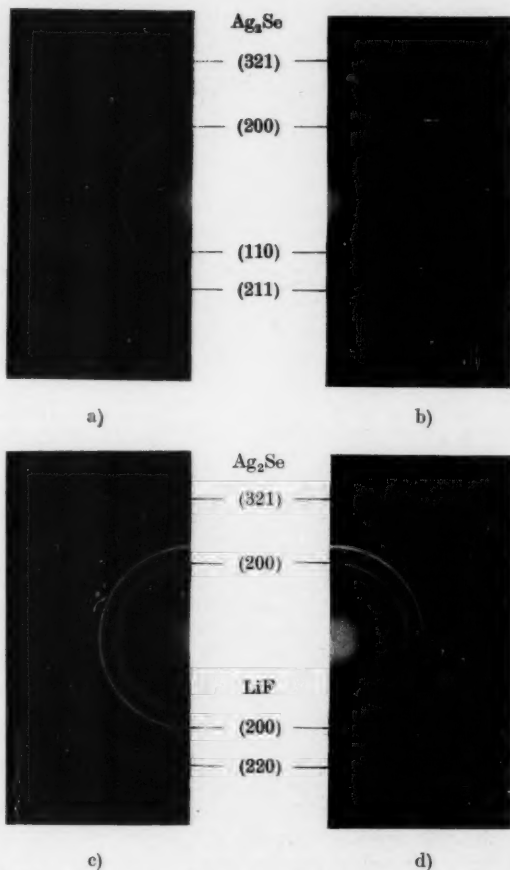


Abb. 7. Interferenzdiagramme des Ag_2Se . a) Das Diagramm der Verbindung Ag_2Se bei Zimmertemperatur, b) bei einer Temperatur von 140°C . In beiden Diagrammen sind einige kubisch indizierbare Ringe mit ihren Indizes markiert. In c) und d) sind Diagramme des Ag_2Se mit LiF-Eichringen wiedergegeben, die an ein und derselben Stelle der Schicht für c) bei Zimmertemperatur und für d) bei 140°C aufgenommen wurden. Einige Ringe sind mit Indizes versehen. In b) und d) ist deutlich die diffuse Aufhellung in der Nähe des (200)-Ringes von Ag_2Se zu erkennen. a) zeigt das im folgenden oft erwähnte Diagramm des „pseudo-kubischen“ Ag_2Se .

¹²⁾ H. König, Naturwiss. **34**, 375 (1947).

¹³⁾ M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S. 58.

bindung Ag_2Se gibt, und es war zu erwarten, daß diese bei den Diffusionsvorgängen eine bedeutende Rolle spielen würde. Untersuchungen über die Struktur der oberhalb von etwa 130°C beständigen Modifikation (Hoch- Ag_2Se) sind von Rahlfs¹⁴⁾ vorgenommen worden. Aus Röntgeninterferenzdiagrammen konnte er das Kristallgitter als kubisch-raumzentriert und die Gitterkonstante zu $a_{\text{Ag}_2\text{Se}} = (4,983 \pm 0,016) \text{ \AA}$ bestimmen. Eine Auswertung der Intensitäten der Interferenzringe mit Hilfe der Strukturfaktoren führte auch auf eine Klärung der Lage der Gitterionen. Danach besetzen die Se^{2-} -

Tabelle 1
[η]-Werte der Interferenzringe des pseudo-kubischen Ag_2Se (vgl. Abb. 7a))

Intensität	Mögl. kubische Indizierung	[η] [\AA^{-1}]
m	(110)	0,286
s		0,322
m		0,343
st		0,376
ss	(200)	0,405
ss		0,427
st		0,447
st		0,474
ss	(211)	0,498
s		0,521
m(b)	(220)	0,573
s		0,623
s		0,637
s		0,671
s		0,685
ss(b)		0,727
st	(321)	0,762
s(b)	(400)	0,810
s(b)	(411)/(330)	0,862
ss	(420)	0,906
ss(b)	(332)	0,948
ss	(510)/(431)	1,034

(b) verbreiteter Interferenzring

zusammengeschmolzen und ein Stückchen des Regulus dann zur Verdampfung gebracht worden. Die genauen [η]-Werte der Interferenzringe ließen sich mittels einer LiF-Eichung (Abb. 7c)) berechnen, die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angeführt. Der Fehler der [η]-Werte beträgt ungefähr $\pm 0,5\%$, nur bei den schwachen Ringen ist er etwas größer. Einige der Ringe, und zwar im wesentlichen die intensivsten, lassen sich kubisch indizieren und entsprechen dann einem raumzentrierten Gitter.

Für die übrigen Ringe der Tabelle 1 konnte keine Indizierung gefunden werden, die allen Interferenzringen und der Genauigkeit ihrer [η]-Werte gerecht würde. Außerdem sind die Ringe teilweise recht verbreitert, so daß man ein Zusammenfallen von zweien (oder mehreren), die nahe beieinander

liegen, die Eckpunkte und die Mitte des Elementarwürfels, während die Ag^+ -Ionen statistisch auf die Lücken des Se^{2-} -Gitters, und zwar bevorzugt auf die größeren verteilt sind. Sie haben infolgedessen sicher eine gewisse Beweglichkeit im Gitter. Über die Tieftemperaturmodifikation sind in der Literatur¹⁵⁾ keine übereinstimmenden Angaben zu finden.

Das in der Abb. 7a) wiedergegebene Diagramm wurde bei den Diffusionsuntersuchungen gefunden. Es gleicht vollkommen demjenigen einer dünnen Aufdampfschicht, in der Silber und Selen ungefähr in einem der Verbindung Ag_2Se entsprechenden Mengenverhältnis vorhanden waren. Ein entsprechendes Gemisch war

¹⁴⁾ P. Rahlfs, Z. physik. Chem. (B) **31**, 157 (1936).

¹⁵⁾ H. Strunz, Mineral. Tabellen, 2. Aufl., Leipzig 1949, S. 74; Gmelins Handb. anorg. Chem., 8. Aufl., Berlin 1942, Nr. 10, Teil A, Lieferung 1, S. 69.

liegen, vermuten kann. Auch der naheliegende Versuch, die dem Ag_2Se entsprechende Schwefelverbindung des Silbers zur Deutung der Diagramme der Abb. 7 heranzuziehen und die Interferenzen einem rhombischen Gitter zuzuordnen, das dem bekannten der Tieftemperaturmodifikation des Ag_2S ähnlich ist und entsprechend der Ionenradien des Se^{2-} und S^{2-} etwas größere Gitterkonstanten als dieses haben müßte, führte zu keinem einwandfreien Ergebnis.

Einen tieferen Einblick lieferten noch die Untersuchungen der Schichten bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes. So zeigen die Abb. 7a) das Diagramm einer Schicht bei Zimmertemperatur und 7b) bei einer Temperatur von 140°C . Im allgemeinen hält das Kollodiumhäutchen diese Temperaturen nicht aus und reißt. Gelegentlich — und um einen solchen Fall handelt es sich hier — bleibt jedoch ein kleiner Häutchenfetzen am Trägerblech hängen, der sich nicht gefaltet hat und einwandfrei durchstrahlen läßt. In Abb. 7c) ist das Diagramm der Schicht noch einmal mit LiF -Eichringen wiedergegeben, und zwar bei Zimmertemperatur, während die Abb. 7d) von der gleichen Stelle der Schicht bei 140°C aufgenommen wurde. Die wenigen und intensiven Ringe der Abb. 7b) lassen sich vollständig einem kubisch-raumzentrierten Gitter zuordnen, dessen Gitterkonstante sich nach Abb. 7d) zu $a_{\text{Ag}_2\text{Se}} = (4,978 \pm 0,004) \text{ \AA}^{16)}$ ergibt. Da diese Gitterkonstante nur um 0,1% kleiner ist als die von Rahlfs für das Hoch- Ag_2Se gefundene, besteht kein Zweifel, daß das Diagramm der Abb. 7b) dieser Modifikation zukommt. Die eben beschriebene Umwandlung verläuft im umgekehrten Sinne, wenn man die Schicht wieder auf Zimmertemperatur abkühlen läßt, wie sich durch die Elektroneninterferenzen nachweisen ließ. Bemerkenswert ist auch, daß die Intensitäten der Ringe des Hoch- Ag_2Se (Abb. 7b)), wie auch die der kubisch indizierbaren Ringe des Diagramms der Abb. 7a) mit denen von Rahlfs mit Röntgenstrahlinterferenzen für Hoch- Ag_2Se gefundenen gut übereinstimmen, doch ist bei einem Vergleich zu beachten, daß die Struktur-faktoren wegen der verschiedenen Atomformfaktoren für Elektronen- und Röntgenstrahlen nicht ganz übereinstimmen müssen.

Aus diesen Ergebnissen darf man wohl den Schluß ziehen, daß auch das Diagramm der Abb. 7a) dem Ag_2Se zukommt, und zwar nicht der Hochtemperaturmodifikation. Wenn auch das Kristallsystem nicht ermittelt werden konnte, so steht doch zweifellos fest, daß das stabilisierende Gitter der Se^{2-} -Ionen des Hoch- Ag_2Se im wesentlichen auch bei der hier vorliegenden Modifikation erhalten geblieben ist. Die einzelnen Ringverbreiterungen und die Anzahl der übrigen nicht kubisch indizierbaren Interferenzringe deuten darauf hin, daß hier ein Kristallsystem mit niedrigerer Symmetrie vorliegen muß, das man aber doch mit gutem Recht als „pseudokubisch“ bezeichnen darf¹⁸⁾.

¹⁶⁾ Dieser Wert wurde unter Benutzung der Gitterkonstanten von LiF bei 140°C ermittelt, deren Größe sich nach einer von A. Eucken und W. Dannöhl¹⁷⁾ angegebenen Gleichung über die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von LiF berechnen ließ.

¹⁷⁾ A. Eucken u. W. Dannöhl, Z. Elektrochem. 40, 814 (1934).

¹⁸⁾ Die Ausdrucksweise ist in der Kristallographie für solche Kristalle üblich, die zwar einem Kristallsystem mit wenigen Symmetrieelementen angehören, bei denen aber die kristallographischen Achsen und Achsenwinkel so beschaffen sind, daß sie von denen eines Kristalls mit mehr Symmetrieelementen nur sehr wenig abweichen.

Interessant ist noch die Tatsache, daß das Diagramm des Hoch- Ag_2Se , wie man in den Abbildungen 7 b) und 7 d) gut erkennen kann, in der Umgebung des (200)-Ringes ein deutliches Maximum der diffusen Untergrundhelligkeit zeigt. Das ist aber die Gegend, in der im Diagramm des pseudokubischen Ag_2Se (Abb. 7 a) und 7 c)) mehrere Ringe mit recht starker Intensität auftreten, die sich nicht kubisch indizieren ließen. Es erscheint durchaus möglich, daß eine eingehendere Untersuchung dieser Intensitätsverhältnisse zu Rückschlüssen über die Umordnung der Ionen im Gitter bei der Umwandlung führt.

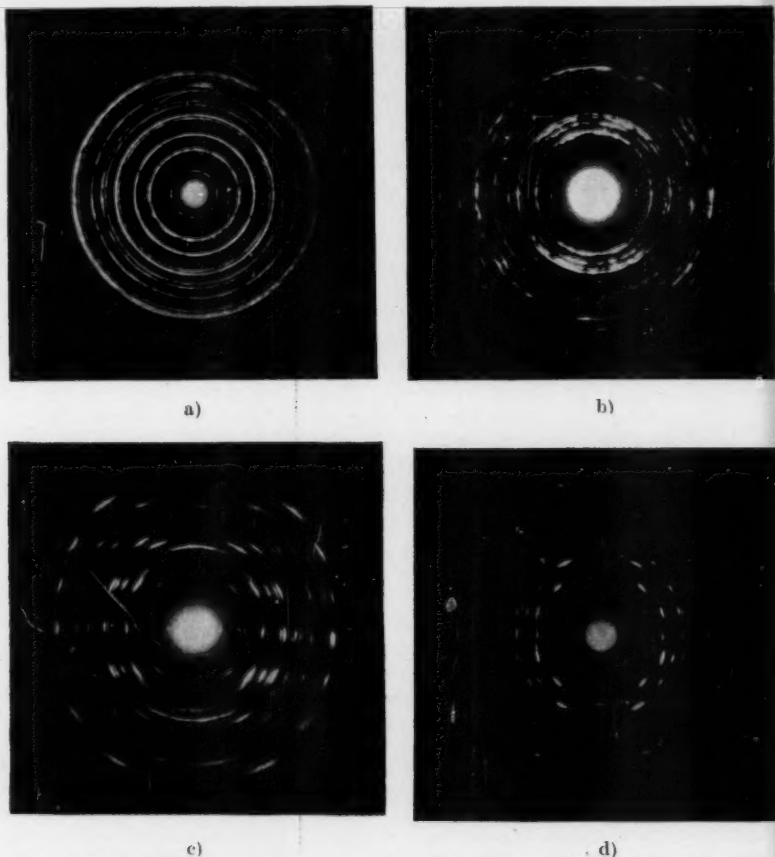


Abb. 8. Interferenzdiagramme einer rhombisch kristallisierenden Substanz, sehr wahrscheinlich auch Ag_2Se . Die Kriställchen haben eine Vorzugsrichtung auf dem Trägerhäutchen eingenommen. a) Der Elektronenstrahl trifft unter dem Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ und damit zugleich parallel zur Faserachse, der [001]-Richtung auf. Die anderen drei Diagramme zeigen Schichtlinien, die parallel zur Kippachse verlaufen und um so enger liegen, je größer der Einfallswinkel α des Strahles ist. Für b) beträgt $\alpha = 18^\circ$, für c) $\alpha = 34^\circ$ und für d) $\alpha = 67^\circ$.

III. Vermutliche rhombische Modifikation des Silberselenids

Weiterhin zeigte sich bei den Diffusionsuntersuchungen ein Interferenzdiagramm, das in der Abb. 8a) wiedergegeben ist. Diese Interferenzringe erschienen nur bei senkrechter Durchstrahlung der Schicht. Fällt der Elektronenstrahl dagegen unter einem von Null verschiedenen Winkel α gegen die Schichtnormale ein, so erscheinen ausgeprägte Schichtliniendiagramme (Abb. 8b) bis 8d)), ähnlich denen, die bei Röntgenstrahlinterferenzen auftreten. Hierdurch wird die Berechnung der Gitterkonstanten der Substanz ganz wesentlich erleichtert, wie Rühle¹⁹⁾ zuerst gezeigt hat.

Das Kristallgitter erwies sich als rhombisch, und zwar ist für alle Ringe der Abb. 8a) der Index h_3 gleich Null, d. h. die Faserachse fällt mit der [001]-Richtung zusammen. In den Abb. 8b) bis 8d) dagegen ist h_3 nur auf der durch den Primärfleck gehenden Schichtlinie gleich Null, auf den beiden benachbarten ist er gleich Eins usw. Auf den Ellipsen schließlich sind die Indizes h_1 und h_2 konstant. Man kann auf dem Leuchtschirm der Anlage direkt beobachten, wie beim Kippen des Objektes die Schichtlinien von außen her in das Diagramm hineinwandern und dabei die Interferenzringbögen verschieden stark aufleuchten.

Die Eichung erfolgte auch bei diesem Gitter mit LiF. Die berechneten $|\eta|$ -Werte der Abb. 8a) sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Aus den angekreuzten Interferenzringen, die sich am genauesten ausmessen ließen, wurden die Gitterkonstanten a und b durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Mit diesen Werten konnte dann aus einem geeigneten Schichtliniendiagramm die dritte Gitterkonstante c berechnet werden; die Zahlenwerte enthält die Tabelle 3. Die Gitterkonstanten dieses rhombischen Gitters betragen demnach:

$$a = 7,046 \text{ \AA}, b = 4,325 \text{ \AA}, c = 7,82 \text{ \AA}.$$

¹⁹⁾ R. Rühle, Optik 7, 279 (1950).

Tabelle 2
 $|\eta|$ -Werte der $(h_1, h_2, 0)$ -Interferenzen des rhombischen Gitters

Intensität	Indizes (h_1, h_2, h_3)	$ \eta [\text{\AA}^{-1}]$
st	(100)	0,1419
s	(010)	0,2311
m	(110)	0,2708
m	(200)	0,2844
sst	(210) +	0,3652
s	(300)	0,4246
st	(020) +	0,4612
sst	(120)/(310)	0,4835
st	(220) +	0,5437
st	(400) +	0,5676
s	(410) ?	0,6083
m	(320)	0,6289

$$a = (7,046 \pm 0,035) \text{ \AA} \quad b = (4,325 \pm 0,022) \text{ \AA}$$

(Relativer Fehler $\pm 0,5\%$)

+ Zur Berechnung der Gitterkonstanten a und b benutzt

Tabelle 3
Einige weitere $|\eta|$ -Werte des rhombischen Gitters, die zur Berechnung der Gitterkonstanten c dienen

Indizes: (h_1, h_2, h_3)	$ \eta [\text{\AA}^{-1}]$	$h_3^2/c^2 [\text{\AA}^{-2}]$
(102)	0,2918	0,0650
(111)	0,2998	0,0163
(012)	0,3456	0,0660
(112)	0,3729	0,0655
(211)	0,3869	0,0157
(113)	0,4703	0,1476

$$\frac{\sum h_3^2/c^2}{\sum h_3^2} = 0,0163, \text{ \AA}^{-2} \quad \bar{c} = (7,82 \pm 0,08) \text{ \AA}$$

(Relativer Fehler $\pm 1\%$)

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Gitterkonstanten a und b ganz in der Nähe der Werte liegen, für die eine „orthorhombische Translation“ auf ein hexagonales Gitter führt. Man kann also das hier vorliegende Gitter auch als ein verzerrtes hexagonales ansehen.

Bei der Substanz, die das vorliegende Interferenzdiagramm hervorruft, handelt es sich sehr wahrscheinlich auch um Ag_2Se . Eine ausführliche Begründung für diese Vermutung soll jedoch erst im Anschluß an die Ergebnisse der eigentlichen Diffusionsuntersuchungen im Abschnitt E gegeben werden.

D. Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen bei verschiedenen Herstellungsarten der Schichten

Die jetzt folgenden Ergebnisse der Untersuchungen der eigentlichen Diffusionserscheinungen zeigten alle untersuchten Proben, bei denen jeweils die gleichen Herstellungsbedingungen gewählt waren; sie sind also jederzeit unter den entsprechenden Voraussetzungen reproduzierbar.

Je nach den Konzentrationsverhältnissen der Elemente Silber und Selen in den Schichten und der Reihenfolge bei ihrer Aufdampfung lassen sich die hergestellten Proben in drei Herstellungsserien einteilen, die verschiedene Untersuchungsergebnisse zeigten und nun der Reihe nach behandelt werden sollen.

1. Dünne Selschicht etwas überlappend neben relativ dicker Silberschicht (Herstellungsserie A)

Für die Diffusionsuntersuchungen dienten die Trägerbleche mit Schlitz (vgl. Abb. 2a)). In der Abb. 9 ist das Prinzip der Schichtherstellung wiedergegeben. Unter Benutzung der Schablone (vgl. Abb. 2b)) wurden zunächst



Abb. 9. Schematische Darstellung der untersuchten Schichten der Herstellungsserie A mit Ausbildung einer Anlaufschicht. a und d: Rand des Trägerhäutchens, b: Rand der Selschicht, c: Rand der Silberschicht, e: Diffusionsgrenze. Die Markierungen geben an, welches Diagramm an der betreffenden Stelle der Schicht zu beobachten ist

27 Gewichtsprozenten (27 % ist ungefähr seine Konzentration im Ag_2Se); das Silber ist also im Überschuß vorhanden.

Dann beginnt unmittelbar nach der Selenaufdampfung von der Grenze c aus eine Eindiffusion des Silbers in die Selschicht in Richtung auf d hin. Es bildet sich also eine „Anlaufschicht“ (vgl. Kienel²⁾) aus, die in der Abb. 10a) deutlich zu erkennen ist. Die Trennungslinie e zwischen der reinen Selen- und der Anlaufschicht soll als „Diffusionsgrenze“ bezeichnet werden, denn bis dahin ist das Silber im Zeitpunkt der Beobachtung gerade vorgedrungen.

In der Abb. 9 ist auch vermerkt, welche Elektroneninterferenzdiagramme in den einzelnen Teilen der Schichten zu beobachten sind.

Bei der Durchstrahlung kann man in der Selenschicht von *d* bis zur Diffusionsgrenze *e* lediglich das Diagramm des amorphen Selen feststellen (vgl. Abb. 6). Überschreitet nun der Elektronenstrahl die Diffusionsgrenze, so erscheint das Ringsystem des pseudo-kubischen Ag_2Se (vgl. Abb. 7a)), es hat sich also in der Anlaufschicht diese Verbindung gebildet. Diese Ringe lassen sich bei weiterer Verschiebung des Objektes bis kurz hinter die Linie *c* verfolgen²⁰⁾, dann erscheinen zusätzlich die Interferenzringe des metallischen



Abb. 10. Mikrodurchlichtaufnahmen einer Probe der Herstellungsserie A. a) Übersichtsaufnahme, Vergrößerung 1:30. Die Trennungslinie zwischen der Selen- und der Anlaufschicht ist die Diffusionsgrenze. Über die Bedeutung der Markierungen *c* und *e* vgl. Abb. 9. b) Aufnahme im Bereich der Diffusionsgrenze in 630-facher Vergrößerung. Das helle Gebiet ist die reine Selenschicht, das dunkle die Anlaufschicht und die Trennungslinie zwischen beiden die Diffusionsgrenze. Die Kriställchen sind keine Reaktionsprodukte von Silber und Selen, sondern waren auch auf den unbedampften Trägerhäutchen zu beobachten. Über ihren Ursprung vgl. U. Zorll²¹⁾

Silbers (vgl. Abb. 5), wie es auch zu erwarten war. Natürlich muß der Bildung des Ag_2Se im Überlappungsbereich auch eine Eindiffusion des Silbers senkrecht zur Häutchenenebene in die überdampfte Selenschicht vorausgegangen sein. Dieser Vorgang ist aber sicher nur wenige Sekunden nach der Aufdampfung beendet. Die Intensität der Silberringe war je nach dem Silberüberschuß im Überlappungsbereich verschieden stark. An diesem Ringsystem änderte

²⁰⁾ Bei der Deutung der Interferenzerscheinungen an den Rändern der Aufdampfschichten bei *b* und *c* ist immer zu beachten, daß dort die betreffende Schicht erst innerhalb eines kleinen, aber doch merklichen Bereiches auf ihre volle Dicke ansteigt, wie in der Abb. 9 angedeutet ist. In vielen Fällen konnte dieser Bereich auch durch die Elektronenstrahluntersuchungen ausgemessen werden.

²¹⁾ U. Zorll, Naturwiss. 41, 572 (1954).

sich im Überlappungsgebiet nichts bis zur Linie *b*; dort verschwanden innerhalb eines engen Bereiches²⁰⁾ die Ag_2Se -Ringe und im Gebiet *a-b* zeigten sich nur noch Interferenzen des reinen Silbers (vgl. Abb. 5). Irgendwelche Diffusionsvorgänge im Bereich der Linie *b* konnten während der ganzen Zeit der Untersuchung nicht festgestellt werden und sind wohl auch nicht zu erwarten.

Von der Umgebung der Diffusionsgrenze wurde die in der Abb. 10b) wiedergegebene Mikroaufnahme gemacht. Das hellere Gebiet ist die reine Selenschicht, während sich in dem dunkleren durch das eindiffundierte Silber bereits Ag_2Se gebildet hat. Die spindelförmigen Kriställchen haben sich auf dem Trägerhäutchen gebildet und waren sehr oft zu beobachten. Sie sind keine Reaktionsprodukte von Silber und Selen. Der Verlauf der Diffusionsgrenze in der Abb. 10b) deutet darauf hin, daß diese Kriställchen in kleinen Bereichen einen gewissen fördernden oder hindernden Einfluß auf die Diffusion haben. (Über die Natur dieser Kriställchen (Bestandteile des Dichtungsfettes) siehe U. Zorll²¹⁾.)

Im Gebiet der Linie *c*, d. h. dort, wo die eigentliche aufgedampfte Silberschicht beginnt, nimmt die Intensität der Silberinterferenzringe in Richtung auf den Überlappungsbereich hin allmählich zu, was zunächst wegen des

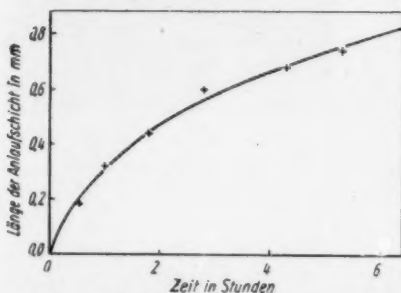


Abb. 11. Graphische Darstellung der zeitlichen Verschiebung der Diffusionsgrenze, d. h. des Anwachsens der Länge der Anlaufschrift in Abb. 10a) mit der Zeit. Die Dicke der Silberschicht betrug bei dieser Probe etwa $14 \text{ m}\mu$, die der Selenschicht etwa $6 \text{ m}\mu$.

qualitativ mit dem von Mohr²²⁾ und Kienel²⁾ beim System Silber-Tellur bzw. Silber-Selen gefundenen überein.

Bei dieser Herstellungsserie A lag die Dicke der Silberschichten im Bereich von $14-27 \text{ m}\mu$, die der Selenschichten betrug höchstens $7 \text{ m}\mu$.

II. Dünne Selenschicht etwas überlappend neben Silberschicht von ungefähr gleicher Dicke (Herstellungsserie B)

Die Proben dieser Herstellungsserie B unterscheiden sich nur dadurch von den eben beschriebenen der Serie A, daß die Selenschicht ungefähr so dick wie die zuerst aufgedampfte Silberschicht ist. Es wird also wieder zu-

schräg abfallenden Randes der Silberschicht verständlich ist. Ob darüber hinaus aber noch eine Verarmung dieses Gebietes an Silber durch die Abwanderung in die Selenschicht die Ursache für diese Erscheinung ist, ließ sich nicht ganz eindeutig nachweisen. Es scheint jedoch ein solcher Effekt vorhanden zu sein.

Die zunehmende Vergrößerung der Anlaufschrift ließ sich durch Beobachtung der Diffusionsgrenze mit dem Elektronenstrahl gut verfolgen. Die in der Abb. 11 dargestellte Kurve ist charakteristisch für die meisten untersuchten Proben dieser Herstellungsserie. Der Diffusionsablauf stimmt also

²²⁾ Th. Mohr, Ann. Physik (6) 14, 370 (1954).

nächst Silber und dann Selen auf das Häutchen gedampft, wie auch in der schematischen Darstellung der Abb. 12 zum Ausdruck kommt. Die Konzentration des Selens im Überlappungsbereich beträgt jetzt ungefähr 27 Gewichtsprozent und entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis der Elemente in der Verbindung Ag_2Se .

Im Gebiet der Selschicht $c-d$ ließ sich bei der Durchstrahlung wieder das Diagramm des amorphen Selens (Abb. 6) feststellen. Die Ausbildung einer Anlaufschicht konnte nicht beobachtet werden. Im Überlappungsbereich $b-c$ zeigte sich nur das Ringsystem des pseudo-kubischen Ag_2Se (Abb. 7) und nur in einem schmalen Gebiet am Rande der Selschicht b war noch zusätzlich das Ringsystem des Silbers (Abb. 5) zu erkennen. Die Durchstrahlung des reinen Silbergebietes $a-b$ lieferte die Interferenzen des Silbergitters.

Nach einer Zeit von (größenordnungsmäßig) einer halben Stunde zeigte der ganze Überlappungsbereich $b-c$ nur noch das in der Abb. 8 wiedergegebene rhombische Ringsystem mit Textur. An einer Probe konnte sogar festgestellt werden, daß die Umwandlung von einem Punkt ausging und sich innerhalb weniger Minuten über den ganzen Überlappungsbereich ausbreitete.

Bei dieser Herstellungsserie lag die Schichtdicke der Selschichten zwischen 8 und 15μ , die Dicke der Silberschichten war (wie oben schon erwähnt) ungefähr genau so groß.

III. Dicke Silberschicht etwas überlappend neben relativ dünner Selschicht (Herstellungsserie C)

Wie aus der schematischen Darstellung in der Abb. 13 hervorgeht, ist bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Proben der Herstellungsserie C gegenüber denen der Serie A lediglich die Reihenfolge der Aufdampfung (Selen wird hier als erste Substanz verdampft), nicht dagegen das Konzentrationsverhältnis der Substanzen verändert worden. Im Überlappungsbereich beträgt die Konzentration des Selens wieder weniger als 27%, dort ist also ein Silberüberschuß vorhanden. Alle Voraussetzungen für eine Diffusion des Silbers in die Selschicht hinein wären nach den bisherigen Erfahrungen gegeben

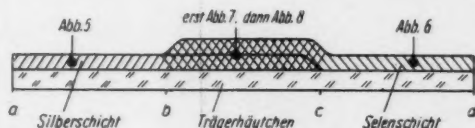


Abb. 12. Schematische Darstellung der untersuchten Schichten der Herstellungsserie B mit einer Modifikationsänderung im Überlappungsbereich $b-c$. a und d : Rand des Trägerhäutchens, b : Rand der Selschicht, c : Rand der Silberschicht. Die Markierungen geben an, welches Diagramm an der betreffenden Stelle der Schicht zu beobachten ist



Abb. 13. Schematische Darstellung der untersuchten Schichten der Herstellungsserie C. Keine Ausbildung einer Anlaufschicht wegen Quecksilbereinfluß. a und d : Rand des Trägerhäutchens, b : Rand der Selschicht, c : Rand der Silberschicht. Die Markierungen geben an, welches Diagramm an der betreffenden Stelle der Schicht zu beobachten ist

Dennoch konnte hier bei dieser Herstellungsart eine Diffusion nicht gefunden werden. Diese Behinderung der Diffusion ist sicher auf die Einwirkung der in der Elektronenbeugungsanlage vorhandenen Quecksilberdämpfe zurückzuführen, die von der Diffusionspumpe herrühren. Im einzelnen wird diese Erscheinung in der unmittelbar folgenden Arbeit (Zweistoffschichten VII) behandelt.

Die Dicke der Selen-schicht betrug bei dieser Herstellungsserie höchstens 6 μ , die Dicke der Silberschichten lag zwischen 16 und 26 μ .

E. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß eine Diffusion dann zu beobachten ist, wenn eine Selen-schicht etwas überlappend neben eine Silberschicht gedampft wird, wobei sich in der Anlaufschicht stets die pseudo-kubische Modifikation des Ag_2Se bildet. Als weitere Voraussetzung muß natürlich Silber für die Diffusion in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen, d. h. im Überlappungsbereich, wo sich entsprechend der aufgedampften Selenmenge auch das pseudo-kubische Ag_2Se gebildet hat, muß noch ein Überschuß an metallischem Silber vorhanden sein. Die Diffusionsgrenze verschiebt sich im wesentlichen geradlinig. Hindernisse, die sich auf der Trägerhäutchenoberfläche befinden, wie die in der Abb. 10 sichtbaren Kriställchen und sonstigen Verunreinigungen, werden dabei gewissermaßen umflossen.

Die Erscheinung des in der Abb. 8 gezeigten Ringsystems bei den Untersuchungen, d. h. die Bildung des entsprechenden rhombischen Gitters mit der Textur, war unter den folgenden Bedingungen zu beobachten:

1. Die Substanz mit dem rhombischen Gitter bildete sich stets erst nach einer gewissen Zeit aus dem pseudo-kubischen Ag_2Se .
2. Diese Umwandlung erfolgte nur an den Stellen, wo sich ursprünglich aufgedampft Silber befunden hatte, in der Anlaufschicht konnte sie nicht beobachtet werden.
3. Eine gewisse Mindestschichtdicke des pseudo-kubischen Ag_2Se scheint eine Voraussetzung für die Umwandlung zu sein.
4. Bei Silberüberschuß im Überlappungsbereich trat die Umwandlung nicht auf.

Von dieser 4. Bedingung konnte jedoch unter etwas veränderten Versuchsbedingungen eine Ausnahme gefunden werden. Denn bei einer mit Selen bedampften freitragenden Silberschicht, die zunächst bei Durchstrahlung mit Elektronen im überwiegenden Maße das Ringsystem des pseudo-kubischen Ag_2Se gezeigt hatte (die Silberringe traten nur schwach hervor), war nach einer halbstündigen Erwärmung bis auf ungefähr 80° C sehr deutlich das rhombische Ringsystem mit der Textur neben den Silberringen zu erkennen. Es ist deshalb möglich, daß bei dickeren Selen- und Silberschichten, die dann aber nicht mehr mit Elektroneninterferenzen untersucht werden können, oder bei etwas höherer als Zimmertemperatur die Umwandlung des pseudo-kubischen in das streng rhombische Gitter auch in der Anlaufschicht stattfindet und eventuell auch schneller erfolgt.

Man darf aus den Ergebnissen wohl den Schluß ziehen, daß es sich bei der Substanz mit dem rhombischen Gitter ebenfalls um Ag_2Se und zwar um eine bei Zimmertemperatur beständigere als die pseudo-kubische Modifikation

handelt, die aber möglicherweise noch in geringem Maße eine der beiden Komponenten Silber oder Selen gelöst enthält. Auf eine Verwandtschaft der beiden Gitter deutet vielleicht der Umstand hin, daß die Elementarzelle des rhombischen Gitters ein Volumen von 238 \AA^3 hat, während diese bei dem pseudo-kubischen Gitter mit einem Volumen von 121 \AA^3 etwas mehr als halb so groß wie die rhombische Zelle ist. Für eine weitergehende Strukturanalyse reicht allerdings die Deutung der hier wiedergegebenen Elektroneninterferenzen kaum aus.

Als weiterer Beweis mag noch das in der Abb. 14 wiedergegebene Diagramm dienen, in dem die beiden Ringsysteme zu erkennen sind. Es stammt von der schon in Abschnitt C I erwähnten Schicht des wohldefiniert hergestellten Ag_2Se . Diese Schicht befand sich ebenfalls auf einem Kollodiumhäutchen, das über ein Schlitzträgerblech gespannt war. Merkwürdigerweise war das Ringsystem des pseudo-kubischen Ag_2Se in der Mitte der Schichtfläche und das Ringsystem des rhombischen Ag_2Se am Rand der Schicht, also in der Nähe der Kante des Schlitzes, zu finden. Eine Erklärung für diese eigenartige Verteilung kann noch nicht gegeben werden. Die Aufnahme wurde im Übergangsgebiet der beiden Modifikationen gemacht.

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß ein Einfluß einer Erwärmung des Objektes durch die auftretenden Elektronen auf die Diffusionsvorgänge nicht festgestellt werden konnte, denn er hätte sich bestimmt in einer Verzerrung der gradlinigen Diffusionsgrenze oder in einer Umwandlung des pseudo-kubischen Ag_2Se in die

streng kubische Hochtemperaturmodifikation bemerkbar gemacht. Es ist aber möglich, daß die also sicher geringfügige Erwärmung die Umwandlung der pseudo-kubischen Ag_2Se -Modifikation in die rhombische begünstigt oder gar auslösen kann.

F. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungen an den Silber-Selen-Aufdampfschichten führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Eine Diffusion des Silbers in die Selenschicht konnte dann beobachtet werden, wenn die Selenschicht überlappend neben die Silberschicht aufgedampft und in diesem Überlappungsgebiet Silber im Überschuß vorhanden war.
2. In der Anlaufschrift, d. h. dem Teil der Selenschicht, in den bereits Silber eindiffundiert ist, bildet sich die Verbindung Ag_2Se . Sie tritt in der Anlaufschrift bei Zimmertemperatur nur in einem Kristallgitter mit niedriger Symmetrie auf, das aber doch eine weitgehende Ähnlichkeit mit der

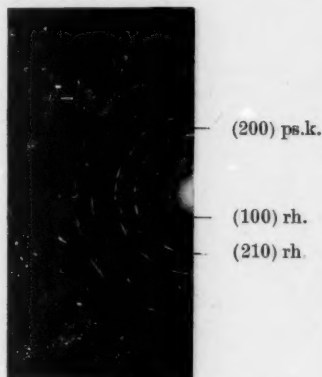


Abb. 14. Interferenzdiagramm einer dünnen Schicht der wohldefinierten Verbindung Ag_2Se , mit den Interferenzringsystemen der pseudo-kubischen (ps. k.) und der rhombischen (rh.) Modifikation

bei höheren Temperaturen beständigen kubisch-raumzentrierten Modifikation hat und deshalb als pseudo-kubisch bezeichnet werden kann. Die Gitterkonstante des streng-kubischen Gitters des Hoch- Ag_2Se konnte zu $a_{\text{Ag}_2\text{Se}} = 4,978 \text{ \AA}$ ermittelt werden.

3. Wenn im Überlappungsbereich kein überschüssiges Silber vorhanden ist, wandelt sich nach einer gewissen Zeit die pseudo-kubische Modifikation des Ag_2Se in eine rhombische Modifikation um²³⁾. Die Umwandlung scheint eine Mindestschichtdicke der ursprünglichen pseudo-kubischen Ag_2Se -Schicht zur Voraussetzung zu haben. Das rhombische Gitter liegt mit seiner (001)-Ebene parallel zur Oberfläche des Schichtträgers; seine Gitterkonstanten haben die Werte:

$$a = 7,046 \text{ \AA}, b = 4,325 \text{ \AA}, c = 7,82 \text{ \AA}.$$

Herrn Prof. Dr. G. C. Mönch möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die fördernden Ratschläge und Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen.

²³⁾ Nur bei einem freitragenden Silberhäutchen, das mit etwas Selen überdampft war, konnte nach einer Erwärmung auf 80°C das rhombische Ag_2Se neben dem metallischen Silber beobachtet werden

Halle (Saale), II. Physikalisches Institut der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1954.

Einw

Bei
silberd
Beim u
silber
unters
dämpf

Bei
bereits
der Ze
Wider
Schich
HgSe
an dü
fluß d
dampf
suchu
schleu
zeigte
tronen

Di
Elekt
nicht
öffent
nahm
achte
damp
des Si

1)
buch d
2)
3)

Zweistoffschichten. VII

Einwirkung der Quecksilberdampfreste auf die Diffusion von Silber in dünne Tellur- oder Selenschichten

Von U. Zorll

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Beim Aufdampfen von Silberschichten im Hochvakuum werden Quecksilberdämpfe, die von der Diffusionspumpe herrühren, mit niedergeschlagen. Beim Überdampfen einer solchen Schicht mit Te bzw. Se reagiert das Quecksilber bevorzugt mit diesen Substanzen, wie sich durch Elektronenbeugungsuntersuchungen feststellen läßt. Der störende Einfluß dieser Quecksilberdämpfe und Möglichkeiten zu seiner Vermeidung werden diskutiert.

Bei Leitfähigkeitsmessungen an Selenschichten im Hochvakuum stellten bereits verschiedene Autoren¹⁾ eine starke Abnahme des Widerstandes mit der Zeit fest, die sie als Einfluß der Quecksilberdampfreste deuteten. Die Widerstandsabnahme ist danach durch eine fortschreitende und je nach der Schichtdicke mehr oder weniger vollständige Umwandlung des Selen in HgSe zu erklären. Auch bei Untersuchungen über Diffusionserscheinungen an dünnen Silber-Tellur²⁾- und Silber-Selenschichten³⁾ war der störende Einfluß des von den Quecksilberdiffusionspumpen herrührenden Quecksilberdampfes zu beobachten. Da sich aber in der für die eben genannten Untersuchungen benutzten Elektroneninterferenzapparatur beim Anlegen der Beschleunigungsspannung von etwa 50 kV nie eine Gasentladungserscheinung zeigte, ist anzunehmen, daß der Quecksilberdampf den Druck in der Elektronenbeugungsanlage nicht über 10^{-4} Torr erhöhen konnte.

Die Verwendung von Quecksilberdiffusionspumpen erwies sich für die Elektronenbeugungsuntersuchungen an dünnen Tellur- und Selenschichten nicht als Nachteil. Alle über die Diffusion von Silber in Tellur und Selen veröffentlichten Beobachtungen beziehen sich auf Elektroneninterferenzaufnahmen, bei denen keine Spur von einer Quecksilberverbindung zu beobachten war. Die Aufnahmen, die einen störenden Einfluß des Quecksilberdampfes zeigten, wurden für die Betrachtungen über die Diffusionsvorgänge des Silbers verworfen. Sie geben aber andererseits Aufschlüsse über die Reak-

¹⁾ Eine Zusammenfassung dieser Beobachtungen befindet sich in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Nr. 10 (Berlin 1950), Teil A, Lieferung II, S. 355.

²⁾ U. Zorll, Ann. Physik (6) 14, 385 (1954).

³⁾ U. Zorll, Ann. Physik (6) 16, 7 (1955).

tion des Quecksilbers mit den Tellur- und Selen-schichten, worüber nachfolgend berichtet werden soll.

Das Herstellungsverfahren der Schichten, an denen die Beobachtung der Quecksilbereinflüsse erfolgte, zeigt schematisch Abb. 1. Zunächst wurde etwa die Hälfte des dünnen Trägerhäutchens aus Kollodium (Dicke etwa 30 μ)



Abb. 1. Schematischer Längsschnitt durch die untersuchten Schichten. $a-b$ Überlappungsbereich, $b-c$ reine Selen- bzw. Tellurschicht, b Rand der Silberschicht

mit einer ungefähr 30 μ starken Silberschicht und danach das ganze Häutchen mit einer Tellur- bzw. Selen-schicht von höchstens 15 μ Dicke bedampft. In dem Überlappungsbereich ($a-b$) reagiert natürlich das Selen bzw. Tellur sofort mit dem Silber, es bleibt

aber dennoch eine genügend dicke Silberschicht übrig, aus der Silberionen in Richtung auf c hin in die Tellur- bzw. Selen-schicht eindiffundieren können.

Die Durchstrahlung mit Elektronen unmittelbar nach der Herstellung der Schichten lieferte im Gebiet $b-c$ das Beugungsdiagramm der Elemente Tellur bzw. Selen. Das Tellur trat meist in der hexagonalen und vereinzelt in der amorphen Modifikation, das Selen ausschließlich amorph auf. Am Rande (b) der Silberschicht — und zwar im Bereich der dünnsten Stelle der schräg abfallenden Kante — konnte aber häufig schon wenige Minuten nach der Aufdampfung der Selen- bzw. Tellurschicht das recht intensive Interferenzdiagramm des HgTe bzw. HgSe beobachtet werden, nicht dagegen im Überlappungsgebiet ($a-b$) und in der reinen Tellur- bzw. Selen-schicht ($b-c$). Beide Verbindungen haben kubische Gitter vom Zinkblendetyp, deren Gitterkonstanten zu

$$a_{\text{HgTe}} = 6,429 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad a_{\text{HgSe}} = 6,074 \text{ \AA}$$

bestimmt wurden⁴⁾.

Da das Auftreten des HgTe bzw. HgSe zunächst nur auf das obengenannte Gebiet am Rande der Silberschicht begrenzt blieb, liegt die Deutung nahe, daß beim Aufdampfen des Silbers das Quecksilber mit niedergeschlagen (also „gegettert“) wird. Die Schicht ($a-b$) bestände dann vor dem Aufdampfen der Tellur- bzw. Selen-schicht aus stark silberhaltigen Ag-Hg-Mischkristallen⁵⁾, denn bei Durchstrahlung war stets das Interferenzdiagramm des für Silber zutreffenden kubisch-flächenzentrierten Gitters festzustellen. (Um Näheres über die Konzentration des Quecksilbers in diesen Mischkristallen aussagen zu können, müßten unter anderem genaue Gitterkonstantenbestimmungen vorgenommen werden.) Diese Quecksilberionen vermögen offensichtlich viel schneller als die Silberionen mit der nachträglich aufgedampften Tellur- bzw. Selen-schicht zu reagieren, und es ergibt sich dann am Rand der Silberschicht, etwa bei b , ein schmaler Streifen von HgTe bzw. HgSe. Die Ausbildung einer solchen „Barriere“ aus HgTe bzw. HgSe verhinderte dann eine weitere Diffusion des Silbers in die Tellur- bzw. Selen-schicht⁶⁾.

⁴⁾ U. Zorll, Z. Physik 138, 167 (1954).

⁵⁾ Vgl. M. Hansen, „Der Aufbau der Zweistofflegierungen“ (Berlin 1936), S. 33.

⁶⁾ Vgl. die in Fußnote 2) und 3) genannten Arbeiten.

Diese Erscheinung war auch zu beobachten, wenn die Aufdampfung der Schichten in umgekehrter Reihenfolge erfolgte (vgl. Abb. 1), also die Silberschicht auf die Selen- bzw. Tellurschicht gedampft wurde. Im Überlappungsbereich waren aber immer die HgSe- bzw. HgTe-Ringe eigenartigerweise nicht oder nur sehr schwach festzustellen, obwohl sie dort nach der Getterung doch auch zu erwarten wären. Eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung kann noch nicht gegeben werden.

Außer diesem Effekt, der bereits wenige Minuten nach der Aufdampfung zu beobachten war, trat nach längerer Pumpzeit ein weiterer Einfluß der Quecksilberdampfreste in Erscheinung. Nach einigen Stunden hatte sich die ursprünglich reine Te- bzw. Se-Schicht ($b-c$) vollständig in HgTe bzw. HgSe umgewandelt, wofür zweifellos die in die Anlage eindiffundierten Quecksilberatome verantwortlich sind.

Wir begegneten diesen störenden Einflüssen des Quecksilbers weitgehend durch besonders wirkungsvolles Ausfrieren, sowie intensive Wasserkühlung und möglichst geringe Heizung der Diffusionspumpe. Auf diese Weise ließ sich der über längere Zeit andauernde Einfluß der Quecksilberreste stets und der Gettereffekt häufig ausschalten. Glücklicherweise zeigen die im wesentlichen gleichen Interferenzdiagramme des HgTe und des HgSe nur wenige, aber recht intensive Ringe, so daß auch schon Spuren dieser Verbindungen im Interferenzbild leicht nachzuweisen waren. So zeigt das in Abb. 2 wiedergegebene Diagramm des HgTe noch schwach einige Ringe des Ag_2Te , während andererseits in Abb. 3 ein Diagramm wiedergegeben ist, zu dessen Entstehung ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Ag_2Se und HgSe beigetragen hat.

Eine regelrechte „Verseuchung“ der Anlage mit Quecksilber, die sich durch die eben geschilderte Methode feststellen ließ, trat aber ein, wenn nach der Untersuchung die Luft durch einen zwischen Kühlfalle und Pumpe gelegenen Hahn einströmte. In diesem Falle wird das Quecksilber offensichtlich direkt in die Anlage „hinein-

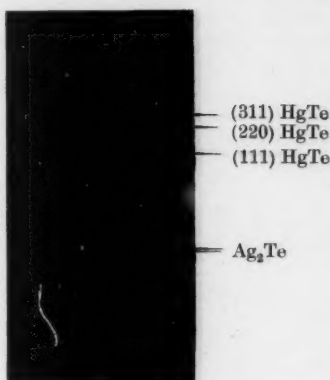


Abb. 2. Interferenzdiagramm des HgTe, das am Rande der Silberschicht aufgenommen wurde (vgl. Abb. 1). Man erkennt im Diagramm noch ganz schwach einige Ringe, die Spuren von Ag_2Te zuzuordnen sind

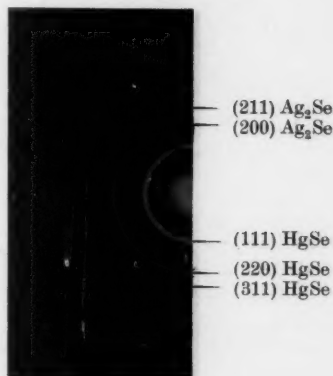


Abb. 3. Interferenzdiagramm einer Mischung von HgSe und Ag_2Se , das am Rand der Silberschicht (vgl. Abb. 1) aufgenommen wurde. Das HgSe-Diagramm, das dem des HgTe (Abb. 2) im wesentlichen gleicht, ist zwischen den zahlreichen Interferenzringen des pseudo-kubischen Ag_2Se deutlich zu erkennen

gespült“. Eine Verlegung der Einlaßöffnung an den Rezipienten erwies sich deshalb als unumgänglich, eine allgemeingültige Vorsichtsmaßregel, die wohl häufig unbeachtet bleibt.

Aus diesen kurzen Ausführungen geht hervor, daß man letzten Endes bei allen Untersuchungen in Hochvakuumanlagen mit Quecksilber-Diffusionspumpen einen störenden Einfluß der Quecksilberdampfreste mit berücksichtigen oder durch entsprechende Gegenmaßnahmen möglichst unterdrücken muß. Denn nicht immer ist man in der glücklichen Lage wie hier, daß man diesen Einfluß am Untersuchungsobjekt direkt verfolgen kann. Ob ähnliche Störungen auch bei Öldiffusionspumpen möglich sind, mag vorerst dahingestellt bleiben.

Herrn Prof. Dr. G. C. Mönch danke ich für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit.

Halle (Saale), II. Physikalisches Institut der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1954.

Sound Absorption in Liquids in Relation to Their Specific Heats

By S. Parthasarathy and D. S. Guruswamy

With 3 Figures

Abstract

A new expression for the sound absorption in liquids as observed at 3 Mc. and above has been derived on the basis of the relation which has been observed to exist between the ratio of specific heats and the ratio of observed absorption to the classical absorption. The new formula can be denoted by

$$\frac{\alpha}{v^2} = \left(\frac{\frac{2}{3}}{\frac{5}{3} - \gamma} \right)^4 \left\{ \frac{8\pi^2}{3 v^3 \rho} \left(\eta + \frac{3}{4} \frac{\gamma - 1}{cp} \kappa \right) \right\}$$

where the second term on the right side is due to Stokes and Kirchhoff.

1. Introduction

The nature of high frequency sound absorption by liquids has attracted great attention ever since the experiments at high frequencies, made possible by oscillating electric circuits, revealed that the observed absorption was very much greater than that expected according to the classical theory. The mechanism of sound absorption in general based on viscosity was worked out more than a hundred years ago by Stokes¹⁾ and later extended by Kirchhoff²⁾ to take into account the heat conduction. There have been many attempts since then to explain the anomalous behaviour of liquids in this respect³⁾. Of such explanations offered the following may be mentioned as being the cause of anomalous absorption: thermal relaxation, structural relaxation and second viscosity.

The absorption of sound in gases has been explained by Herzfeld and Rice⁴⁾ on the basis of a slow rate of exchange of energy between the external and internal degrees of freedom. The observed accompanying dispersion gives an independent check on the theory. The same ideas have been extended to the case of liquids by Herzfeld⁵⁾. But the experimental evidence does not

¹⁾ G. G. Stokes, Trans. Camb. Phil. Soc. 8, 287 (1845) (Lord Rayleigh, „The Theory of Sound“, Vol. II).

²⁾ G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 134, 177 (1868) (Lord Rayleigh, „Theory of Sound“, Vol. II).

³⁾ L. Bergmann, „Der Ultraschall“, VI. ed. (1954).

⁴⁾ K. F. Herzfeld and F. O. Rice, Physic. Rev. 31, 691 (1928).

⁵⁾ K. F. Herzfeld, J. Acoust. Soc. Amer. 13, 33 (1941).

on the whole indicate any detectable dispersion in the case of liquids in the range of frequencies so far investigated. Further the experiments⁶⁾ with water over a range of temperatures has shown that the excess absorption persists even in the neighbourhood of 4° C; where the two specific heats become equal and the lag due to heat capacity should disappear.

A molecular view of absorption has been developed by Kneser⁷⁾ and Hall⁸⁾. The molar heat of liquids includes contribution from vibrational and rotational degrees of freedom also. The vibrational levels above the ground state are not excited at every collision. There is no ready exchange of translational energy into internal forms. This leads to a relaxation phenomenon and absorption. The rotational levels also would contribute but as the energy involved is far less, there is much more rapid exchange of energy and its contribution would be small as compared to that due to vibrational levels. This view has been developed by Kneser.

The possibility of a structural relaxation according to Kneser⁹⁾ was suspected for the first time by Debye and a two state model was developed by Hall⁸⁾ who applied it to the case of water. The compressional sound waves affect the density in two ways. Firstly there is a uniform closer packing and secondly a structural rearrangement leading to closer packing. The latter involves energy changes and proceeds at a finite rate. This constitutes a relaxational phenomenon leading to absorption. This mechanism implies an isothermal bulk viscosity. In the case of non-associated liquids like CS₂, CCl₄ and C₆H₆ the structural relaxation cannot be much and yet these are the liquids which show very high absorption of sound. The theory cannot explain much as regards the exact nature of the two states or define the exact dimension of a molecule.

In the course of his analysis Stokes put the coefficient of bulk viscosity equal to zero. It was suggested by Biquard¹⁰⁾ and Eckart¹¹⁾ that the anomalous behaviour could be traced back to this assumption. Liebermann¹²⁾ has carried out experiments to estimate indirectly the coefficient of bulk viscosity; however it may be pointed out that the phenomenon of second viscosity has not been detected so far; on the contrary, experiments conducted in this laboratory indicate the absence of anything analogous to the so-called second viscosity¹³⁾.

It is therefore of importance to study the absorption of sound in relation to various physical properties of the medium and such investigations have been undertaken in this laboratory. The relation between light scattering property and sound absorption has been investigated already¹⁴⁾. The present

⁶⁾ J. M. M. Pinkerton, *Nature* **160**, 128 (1947).

⁷⁾ H. O. Kneser, *Ann. Physik* (5) **32**, 276 (1938). See also *Ergeb. exakt. Naturwiss.* **22**, 121 (1949).

⁸⁾ L. Hall, *Physic. Rev.* **73**, 775 (1948).

⁹⁾ H. O. Kneser, *Physik. Z.* **39**, 800 (1938).

¹⁰⁾ P. Biquard, see L. Bergmann, „Der Ultraschall“ 1954.

¹¹⁾ C. Eckart, *Physic. Rev.* **73**, 68 (1948).

¹²⁾ L. N. Liebermann, *Physic. Rev.* **75**, 1415 (1949).

¹³⁾ S. Parthasarathy and A. F. Chhapgar, *J. Acoust. Soc. Amer.* **25**, 792 (1953); *Ann. Physik* **12**, 316 (1953). S. Parthasarathy, M. Pancholy, Harkrishan Singh, *Ann. Physik* **13**, 354 (1953).

¹⁴⁾ S. Parthasarathy and A. P. Deshmukh (Under publication).

paper is an attempt to find the relation between sound absorption and specific heats in various liquids. That such a relation could be expected was first pointed out by one of us (S.P.) in an earlier paper¹⁵) and the problem has been investigated here in greater detail.

2. Results

a) Calculation of the ratio of specific heats of liquids

There are two obviously distinct methods by which the ratio of specific heats can be calculated. It is well known that

$$\frac{c_p}{c_v} = \gamma = \frac{\beta_{iso}}{\beta_{ad}}$$

where β_{ad} and β_{iso} are the adiabatic and isothermal compressibilities.

The methods available for the determination of β adiabatic are (1) directly by the Piezometer and (2) indirectly from the sound velocity measurements.

Further the direct measurements of β_{iso} have been carried out by Paglinani and Palazzo¹⁶) and Bridgman¹⁷) among others. The ratio β_{iso}/β_{ad} was estimated by one of us (S.P.)¹⁸) using sound velocity for β_{ad} and direct measurements of β_{iso} . The first method for estimation of β_{ad} has been employed by Tyrer¹⁹) successfully and subsequently by others²⁰).

The value of γ can also be calculated knowing the coefficient of cubical expansion and the specific heat at constant pressure with the help of the following well-known thermodynamic relationship

$$C_p = C_v + T \cdot E_T V \Theta^2. \quad (1)$$

The above relationship can be put as

$$\gamma = 1 + \frac{M T \Theta^2 v^2}{c_p}, \quad (2)$$

where T is the temperature in $^{\circ}\text{K}$, M is the molecular weight, v is the velocity of sound, Θ is the coefficient of cubical expansion, C_p is the specific heat at constant pressure. This method has been adopted by Philip²⁰). Since the sound velocity measurements can be carried out very accurately, it was thought preferable to estimate γ by calculating β_{ad} from sound velocity measurements and using the above relationship from a knowledge of C_p and Θ . These values would be more consistent among themselves.

The data for velocity of sound have been taken from Bergmann „Der Ultraschall“ (1954, Sixth Edition) and the other constants C_p and Θ from „International Critical Tables“ and Landolt and Bornsteins „Physikal.-chem. Tabellen“. The values have as far as possible been taken at 20°C and further the values of a single observer have been taken wherever available.

¹⁵) S. Parthasarathy, Current Science VI, 10, 501 (1938).

¹⁶) Paglinani and Palazzo, Rontgen, etc., (Their values were taken from International Critical Tables).

¹⁷) P. W. Bridgman — „The Physics of High Pressure“ (G. Bell & Sons, London, Publishers) (Complete list of his papers given at the end of this book).

¹⁸) S. Parthasarathy, Proc. Ind. Acad. Sci. II, 5, 497 (1953).

¹⁹) W. Tyrer, J. chem. Soc. London 105, 2539 (1914).

²⁰) N. M. Philip, Proc. Ind. Acad. Sci. 9A, 109 (1939) (also Dakshinamurthi, Proc. Ind. Acad. Sci. 5A, 385 (1937).

Table I contains v , C_p and Θ from the above mentioned references and γ calculated from them.

Table I
Calculation of γ for Liquids

Liquid	Velocity metres/ second $t = 20^\circ \text{C}$	Mol. Wt.	C_p	Co-effi- cient of cubical expansion $\times 10^{-3}$	γ
1. Carbon disulphide	1158	76,14	18,1	1,197	1,566
2. Chloroform	1005	119,39	27,9	1,273	1,491
3. Pyridine	1445	79,05	32,0	1,122	1,455
4. Carbon tetrachloride	938	153,84	31,8	1,227	1,449
5. Benzene	1326	78,05	33,0	1,237	1,447
6. Ethyl acetate*)	1176	100,11	42,1	1,376	1,436
7. Acetone	1192	58,05	30,7	1,487	1,416
8. Bromoform	928	252,77	31,7	0,907	1,386
9. Chlorobenzene	1291	112,56	34,8	0,985	1,366
10. Toluene	1328	92,06	37,9	1,089	1,350
11. Ethyl ether	1008	74,28	40,8	1,68	1,364
12. Bromobenzene	1170	157,01	36,2	0,921	1,353
13. Benzyl chloride	1420	126,58	47,7	0,972	1,354
14. Ethyl propionate	1185	102,13	46,9	1,27	1,342
	$23,5^\circ \text{C}$				
15. Cyclohexane	1294	84,15	41,8	1,20	1,335
16. Methyl ethyl ketone	1207	73,1	39,6	1,315	1,325
17. Xylene (m)	1340	106,08	42,5	1,009	1,319
	30°C				
18. Ethylene chloride	1240	64,5	29,7	1,611	1,315
	28°C				
19. Nitrobenzene	1473	123,05	44,1	0,830	1,299
20. Amyl alcohol (n)	1294	88,14	50,0	1,20	1,298
21. Amyl bromide	981	151,25	41,24	1,102	1,301
22. Hexane (n)	1083	86,11	43,4	1,35	1,297
23. Ethylene bromide	1009	175,88	32,7	0,875	1,292
24. Ethyl butyrate (n)	1171	106,16	52,6	1,19	1,287
	$23,5^\circ \text{C}$				
25. Amyl acetate	1168	130,18	46,9	1,162	1,281
	26°C				
26. Ethyl benzol	1338	106,16	43,37	0,961	1,283
27. Cyclo hexanone	1449	98,14	42,5	0,914	1,271
28. Ocrane (n)	1198	114,22	58,3	1,16	1,264
29. Cyclohexanol	1493	100,15	41,7	0,825	1,255
30. Heptane (n)	1162	100,13	49,1	1,109	1,237
31. Acetophenone	1496	120,14	59,9	0,846	1,225
32. Hexyl alcohol	1332	102,17	55,56	0,916	1,218
33. Methyl alcohol	1123	32,03	19,2	1,199	1,214
34. Benzyl alcohol	1540	108,13	51,6	0,75	1,205
35. Ethyl alcohol	1180	46,25	27,3	1,101	1,204
36. Propyl alcohol (iso)	1170	60,06	36,4	1,094	1,189
37. Propyl alcohol (n)	1223	60,06	34,8	0,956	1,173
38. Butyl alcohol (n)	1268	74,08	41,9	0,950	1,180
39. Butyl alcohol (iso)	1222	74,08	42,9	0,940	1,159
40. Mercury	1451	200,61	6,678	0,182	1,147
41. Water	1497	18,0	17,99	0,150	1,007

*) The absorption for this substance is frequency dependent.

The γ values have been given to the third decimal place, but the correctness of the last decimal place depends on the agreement between various authors for the values of C_p and θ .

Table II shows γ calculated by Philip and by Schulze²¹). The γ values from β_{ad} (from sound velocity and C_p are also given in the last column.

Table II
Determination of Ratio of Specific heats

Liquid	Schulze	Philip	Parthasarathy	Calculated from sound vel. at 20° C (authors')
1. Carbon disulphide	—	1,43 28° C	1,552	1,566
2. Chloroform	—	1,42 30° C	1,499	1,491
3. Pyridine	—	—	—	1,455
4. Carbon tetrachloride	1,46 30° C	1,47 28° C	—	1,449
5. Benzene	1,45 50° C	1,33 28° C	1,379	1,447
5. Ethyl acetate	—	—	—	1,436
7. Acetone	—	1,24 29,2° C	1,413	1,416
8. Nitrobenzene	—	—	1,279	1,299
9. Chlorobenzene	—	1,31 32,4° C	—	1,366
10. Toluene	1,36 66° C	—	1,345	1,350
11. Ethylene bromide	—	—	1,349	1,292
12. Bromobenzene	—	—	—	1,353
13. Cyclohexane	—	1,47	—	1,335
14. Cyclohexanone	—	1,27 30,8° C	—	1,271
15. Cyclohexanol	—	1,20 31,9° C	—	1,255
16. Heptane (n).	—	1,25 27,6° C*)	1,240	1,257
17. Heptane (n).	—	1,28 27,5° C*)	1,214	1,291
18. Methyl alcohol	—	1,27 27,6° C	1,174	1,214
19. Ethyl alcohol	1,21 40° C	—	1,214	1,204
20. Propyl alcohol (n).	1,21 50° C	1,18 28° C	1,162	1,173
21. Propyl alcohol (iso)	1,21 50° C	1,23 30° C	1,272	1,189
22. Butyl alcohol (n)	—	1,13 29,4° C*)	1,160	1,180
23. Butyl alcohol (iso)	—	1,13 29,4° C*)	1,268	1,159
24. Amyl alcohol (n)	1,15 60° C	1,15 29,2° C*)	1,323	1,298
25. Ethyl chloride	1,37 35° C	—	—	—

*) Whether it is normal or iso, is not given.

There is general agreement between the calculated values of the authors (column 5) and those of one of us (S.P.). Considering the difference in temperatures, the agreement of the values with those of Schulze may be taken as satisfactory. Philip's values are however usually lower.

b) Sound Absorption data

Ever since Biquard²²) showed for the first time from his determination of high frequency sound absorption in liquids that most of the liquids showed absorption greater than what the Stokes-Kirchhoff theory indicated, the subject has been pursued in different laboratories of the world. The earliest method used was by the pressure of radiation exerted by a beam of sound

²¹) H. Schulze, Physik. Z. 26, 153 (1925).

²²) P. Biquard, Thesis (Paris) 1935.

waves, which was fairly accurate. Later investigators have used the diffraction of light produced by an ultrasonic beam either directly or with modifications. But with improvements in technique a method depending on finding the decay of a sound pulse has been developed and employed. Table III shows the results of sound absorption in the liquids investigated taken from the work of Willard²³⁾ of Pancholy²⁴⁾, of Tipnis²⁵⁾, of Pellam and

Table III
Comparison of Absorption values of various Authors

Liquid	Willard $\frac{\alpha}{\nu^2} \times 10^{-17}$ 23–27° C	Pellam & Galt $\frac{\alpha}{\nu^2} \times 10^{-17}$	S. P., S. S. Chari & Srinivasan $\frac{\alpha}{\nu^2} \times 10^{-17}$	Others (refer- ences in brackets $\frac{\alpha}{\nu^2} \times 10^{-17}$
1. Carbon disulphide	7400		7700	
2. Chloroform	380		400	464,5 21° C ³⁰⁾
3. Toluene	90		123	83,2 ³⁰⁾
4. Pyridine			520	
5. Carbon tetrachloride	570	533 23,5° C	586	
6. Benzene	830	800 21,8° C	808	867 ³⁰⁾
7. Ethyl acetate*)	110	72 24,3° C	190	
8. Acetone	64		37	21,5 ³⁰⁾
9. Chlorobenzene	170	123 7,5° C	99	
10. Bromobenzene			202	
11. Cyclohexane			458	201 ²⁹⁾
12. Methyl ethyl ketone			33	
13. Xylene (m)	78		89	75 ³⁰⁾
14. Nitrobenzene	90	79 23,8° C	99	
15. Amyl alcohol (n)		106 28,6° C	193	
16. Hexane (m)		77 21,2° C	77	
17. Cyclohexanone			59	
18. Cyclohexanol	500		489	
19. Heptane (n)		80 22,4° C	80	
20. Methyl alcohol	90	45 2° C	30	
21. Ethyl alcohol	90	23 2° C	54	
22. Propyl alcohol (n)		70 27,5° C	75	
23. Propyl alcohol (iso)			92	
24. Butyl alcohol (n)		54 2° C	194	
25. Butyl alcohol (iso)			249	
26. Mercury				6 ³²⁾
27. Water	33		31,2	25,3 ²⁸⁾ 28,6 ³⁰⁾
28. Bromoform	230			
29. Ethyl ether	140			
30. Ethylene chloride				136 ³¹⁾
31. Ethylene bromide				311 ³¹⁾
32. Acetophenone			189	
33. Ethyl butyrate			280	
34. Ethylene glycol			269	
35. Amyl acetate			234	
36. Benzyl alcohol			159	
37. Hexyl alcohol				192 ³³⁾

*) The absorption is frequency dependent.

²³⁾ G. W. Willard, J. Acoust. Soc. Amer. **12**, 438 (1941).

²⁴⁾ S. Parthasarathy and M. Pancholy, Z. Physik **138**, 635 (1954).

²⁵⁾ S. Parthasarathy, C. B. Tipnis and M. Pancholy, Z. phys. **140**, 156 (1955).

Gal
tivel
agrec
num
The
V
soun

W
liqui
This
to th
hoff

1. Ca
2. Ch
3. Ca
4. Be
5. Et
6. Ac
7. Br
8. Ch
9. To
10. Cy
11. Me
12. Xy
13. Et
14. Ni
15. An
16. Et
17. An
18. Cy
19. He
20. Ac
21. He
22. Me
23. Be
24. Et
25. Bu
26. Bu
27. Me
28. Wa

26)

27)

541 (19

Galt²⁶) and of one of us (S.P.) Chari and Srinivasan²⁷) who adopted respectively, the optical diffraction, pulse and radiation pressure methods. The agreement is fairly satisfactory. Since no one group of workers except one of us (S.P.) Chari and Srinivasan have made measurements in the largest number of liquids investigated, we have adopted their values throughout. The frequency used was 5 Mc.

We have also indicated as far as available, the temperature at which these sound absorption measurements have been made.

c) Relation between γ and sound absorption coefficients

We are now in a position to compare the sound absorption coefficients of liquids with their ratio of specific heats. The results are collected in Table IV. This contains in addition to γ also the ratio of absorption coefficients (observed) to those calculated according to the classical theory of Stokes and Kirchhoff which are given in column 5.

Table IV
Relation between γ and $\frac{\alpha_{\text{obs}}}{\alpha_{\text{theo}}}$

Liquid	γ	$\left[\frac{\alpha}{\gamma^2}\right]_{\text{theo}} \times 10^{-17}$	$\left[\frac{\alpha}{\gamma^2}\right]_{\text{obs}} \times 10^{-17}$	$\frac{\alpha_{\text{obs}}}{\alpha_{\text{theo}}}$
1. Carbon disulphide	1,566	5,05	7700	1525
2. Chloroform	1,491	10,0	400	40,0
3. Carbon tetrachloride . . .	1,455	19,1	586	30,7
4. Benzene	1,447	8,25	808	98,0
5. Ethyl acetate	1,436	7,7	190	24,7
6. Acetone	1,416	6,3	37	5,9
7. Bromoform	1,386	23,9	230	9,6
8. Chlorobenzene	1,366	8,5	99	11,6
9. Toluene	1,350	7,6	123	16,2
10. Cyclohexane	1,335	15,3	458	30,0
11. Methyl ethyl ketone . . .	1,325	7,6	33	4,3
12. Xylene (m)	1,319	7,6	89	11,7
13. Ethylene chloride	1,315	9,0	136	15,1
14. Nitrobenzene	1,299	13,2	99	7,5
15. Amyl alcohol (n)	1,298	66,67	193	2,9
16. Ethyl butyrate	1,287	12,4	280	22,6
17. Amyl acetate	1,281	15,3	234	15,3
18. Cyclohexanol	1,255	119,2	489	4,1
19. Heptane (n)	1,237	10,0	80	8,0
20. Acetophenone	1,225	12,8	189	14,0
21. Hexyl alcohol	1,218	61,0	192	3,1
22. Methyl alcohol	1,214	14,3	30	2,1
23. Benzyl alcohol	1,205	38,5	159	4,14
24. Ethyl alcohol	1,204	24,6	54	2,2
25. Butyl alcohol (n)	1,180	44,7	194	4,33
26. Butyl alcohol (iso) . . .	1,159	43,2	249	5,8
27. Mercury	1,147	5,05	6	1,2
28. Water	1,007	8,5	31,2	3,6

²⁶) J. R. Pellam and J. K. Galt, J. chem. Physics 14, 608 (1946).

²⁷) S. Parthasarathy, S. S. Chari and D. Srinivasan, J. Physique Radium 14, 541 (1953).

These two ratios of specific heats and of absorptions are plotted in Figure 1.

It is obvious that a smooth curve can be drawn through the majority of points as indicated.

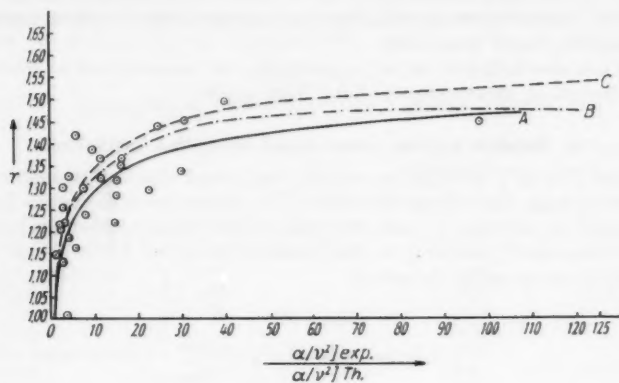


Fig. 1.

3. Discussion

According to the classical theory of Stokes and Kirchhoff the sound absorption is given by

$$\frac{\alpha}{v^2} = \frac{8\pi^2}{3v^2\rho} \left\{ \eta + \frac{\gamma-1}{C_p} \kappa \right\}$$

where α is the absorption coefficient, v is the frequency, v is the velocity, ρ is the density, η is the coefficient of viscosity, γ is the ratio of specific heats, κ is the coefficient of thermal conductivity and C_p is the specific heat at constant pressure. The second factor due to thermal conduction is negligible for all practical purposes as its contribution is very small.

The experimentally measured values of $\frac{\alpha}{v^2}$ as shown in the previous section are far in excess of the calculated ones. The liquids fall into two groups: non-associated liquids like CS_2 , C_6H_6 , CCl_4 which show a very high absorption while the associated liquids like water and the alcohols show an absorption about 2 or 3 times the classical value.

a) Specific heats and sound absorption

To see whether any relationship existed we plotted γ against $\frac{\alpha}{v^2}$ (theory) as shown in Fig. 2. A glance at the figure shows that while for low γ values, absorption could spread out to as much as $55 \cdot 10^{-17}$, the theoretical absorption does not exceed $10 \cdot 10^{-17}$ for γ above 1.4. The crowding of the points is fairly uniform in the middle range, not exceeding $20 \cdot 10^{-11}$. It is remarkable to note here that it is only those liquids above $\gamma = 1.40$ that show high observed sound absorption, exceeding 20 times and over $\frac{\alpha}{v^2}$ of the theory.

while for low values, this ratio ranges between 2 and 3. The liquids can therefore be divided into three classes as below:

1. (1) $\gamma = 1,00$ to $1,25$ — they normally show absorption 2 to 3 times the classical value.

(2) $\gamma = 1,25$ to $1,40$ — these liquids show sound absorption from 5 to 18 or 20 times the classical value.

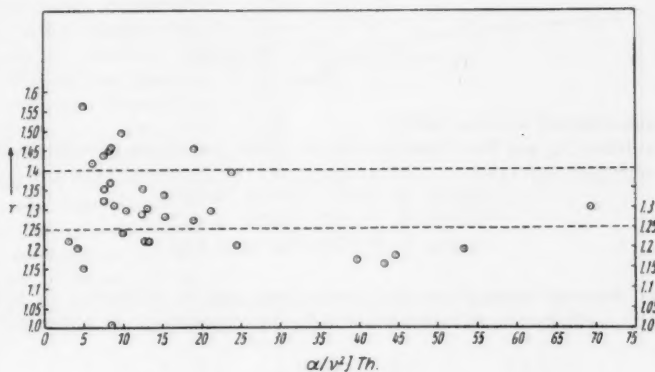


Fig. 2.

(3) $\gamma = 1,40$ and above; these are the liquids which show any great absorption upto 1500 times, the maximum so far obtained. The curve rises steeply in the lower region and has a small gradient in the high γ region.

These observations support our thesis that high γ and high absorption go together.

b) Relation between γ and $\frac{\alpha_{obs}}{\alpha_{theo}}$

The sound absorption formula derived from the classical theory is given by equation (3). But we know that never has this formula been obeyed at frequencies of 3 Mc. and above as made clear by Table IV wherein are given the theoretical as well as observed absorption values. But Table IV containing γ and $\frac{\alpha_{obs}}{\alpha_{theo}}$ indicates that a relationship exists between them as is obvious from their regularity. That means, in addition to the viscosity being effective in absorption, the ratio of specific heats plays a prominent part in the mechanism at high frequencies.

With a view to examining more exactly the part that γ plays in sound absorption, we plotted γ against $\frac{\alpha_{obs}}{\alpha_{theo}}$ which is given in Fig. 1. Therein are indicated three possible ways of expressing this relation:

(a) a continuous line passing through CS_2 ($\gamma = 1,566$, $\alpha = 1525$) and most of the points of lower γ -line A,

(b) A curve with a dash and a dot which misses C_6H_6 and CS_2 -curve B,

(c) a curve marked by dashes missing again C_6H_6 and CS_2 but passing through CCl_4 ($\gamma = 1.45$, $\alpha = 30.7$)-Curve C.

The curve that fits in with the known facts of absorption is line A marked by a continuous line.

The above relation can be expressed by an equation of the form

$$y = p + \frac{Q}{x^n},$$

where

$$y = \gamma, \quad \alpha = \frac{\alpha_{\text{obs}}}{\alpha_{\text{theo}}}; \quad P \text{ and } Q$$

are constants and n is the index.

The following are the constants for the three curves one obtains on solving

Curve A $P 1.67$, $Q 0.67$, $n 0.25$,

Curve B $P 1.67$, $Q 0.67$, $n 0.288$,

Curve C $P 1.78$, $Q 0.78$, $n 0.25$.

The observed absorption coefficients can now be expressed in terms of the Stokes-Kirchhoff formula and a factor involving γ . It comes out to be

$$\left[\frac{\alpha}{\nu^2} \right]_{\text{obs}} = \left(\frac{0.67}{1.67 - \nu} \right)^4 \left\{ \frac{8 \pi^2}{3 \nu^3 \rho} \left(\eta + \frac{3}{4} \frac{\gamma - 1}{C_p} \alpha \right) \right\}$$

or

$$\left[\frac{\alpha}{\nu^2} \right]_{\text{obs}} = \left(\frac{\frac{2}{3}}{\frac{5}{3} - \gamma} \right)^4 \left\{ \frac{8 \pi^2}{3 \nu^3 \rho} \left(\eta + \frac{3}{4} \frac{\gamma - 1}{C_p} \alpha \right) \right\}$$

The above formula in spite of a few possible inaccuracies in the values of γ as well as of $\frac{\alpha}{\nu^2}$ obs. which is evident in their widely differing values, correctly expresses the observed absorption in benzene, carbon disulphide and several others such as butyl alcohol and hexyl alcohol possessing 2 or 3 times the classical value.

A few exceptions like carbon tetrachloride might be due to other causes. It is well known that high γ is indicative of the capacity for the molecule to absorb energy internally. Such energy is utilised in the rotation and vibration of the molecules. Since carbon tetrachloride is a spherical molecule, it does not show rotation; hence its high γ is not operative in the rotational energy, with the consequence that $\frac{\alpha}{\nu^2}$ is not as high as indicated by the new equation.

A closer and detailed examination of the few exceptions might reveal interesting facts. It is remarkable to note that when $\gamma = 1$, the formula reduces to the classical expression; and for $\gamma = 1.67$ the absorption indicated is infinite, in other words 1.67 is the limiting value of γ for liquids.

It will be noticed that a few points lie far off the curve. The prominent ones are acetone, chlorobenzene and butyl alcohol. It will be seen from Table III that for these liquids the absorption data of different authors are widely different.

c) Comparison between the derived formula and experimental $\left[\frac{\alpha}{\nu^2}\right]$

It was thought worthwhile to compare experimentally determined sound absorption values in a few liquids with the new formula. The liquids for which C_p and Θ are available are pyridine, bromobenzene, hexane(n), ethylene bromide, cyclohexanone, propyl alcohol (iso) and propyl alcohol (n). Table V gives the classical and observed absorption coefficients and also their ratios. The curve of the new formula has been drawn in Fig. 3 and the circles indicate these several liquids. It is remarkable to note that all of them lie very

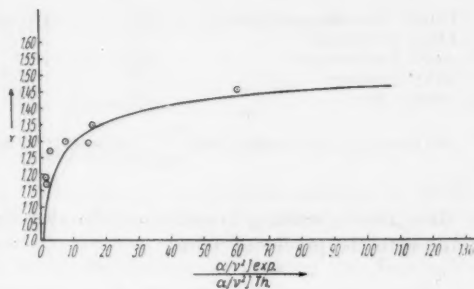


Fig. 3.

close to the curve, thus showing that the curve expresses correctly the fact and it is also able to predict the region of absorption in liquids.

Table V
Comparison between the new theory and experiment

Liquid	γ	$\left[\frac{\alpha}{\nu^2}\right]_{\text{theo}} \times 10^{-17}$	$\left[\frac{\alpha}{\nu^2}\right]_{\text{obs}} \times 10^{-17}$	$\frac{\alpha_{\text{obs}}}{\alpha_{\text{theo}}}$
1. Pyridine.	1,455	8,6	520	60,5
2. Bromobenzene	1,35	12,6	202	16,0
3. Hexane (n)	1,297	10,5	77	7,3
4. Ethylene bromide	1,293	21,2	317	14,9
5. Cyclohexanone	1,27	19,1	59	3,1
6. Propyl alcohol (iso)	1,19	53,2	92	1,73
7. Propyl alcohol (n)	1,17	39,9	75	1,87

d) Indication of expected sound absorption

Following the previous remarks, we have indicated in a few liquids, possessing necessary data what the observed sound absorption should be. Benzyl chloride and amyl bromide having $\gamma = 1,35$ and $\gamma = 1,30$ respectively fall in the 2nd class of liquids with $\left[\frac{\alpha}{\nu^2}\right]_{\text{theo}}$ ranging from 5 to 20. Our formula

indicates 19 and 11 for $\frac{\alpha_{\text{obs}}}{\alpha_{\text{theo}}}$ for these two liquids. Since viscosity data are not available in respect of these two liquids the ratios only could be given here. Ethyl propionate, ethyl benzene and octane from our formula would show $190 \cdot 10^{-17}$, $75 \cdot 10^{-17}$ and $88 \cdot 10^{-17}$ respectively for observed absorption.

The $\frac{\alpha_{\text{obs}}}{\alpha_{\text{theo}}}$ for these three liquids are 17, 9 and 7,5. Table VI gives the results.

Table VI

Liquid	γ	$\left[\frac{\alpha}{\nu^2}\right]_{\text{theo}}$ $\times 10^{-17}$	$\frac{\alpha_{\text{obs}}}{\alpha_{\text{theo}}}$	$\left[\frac{\alpha}{\nu^2}\right]_{\text{obs}}$ $\times 10^{-17}$
1. Benzyl chloride	1,35	—	19*)	—
2. Ethyl propionate	1,34	11,3	17	190
3. Amyl bromide (n)	1,30	—	11*)	—
4. Ethyl benzene	1,28	8,3	9	75
5. Octane (n)	1,26	11,7	7,5	88

*) For want of viscosity data $\frac{\alpha_{\text{obs}}}{\alpha_{\text{theo}}}$ ratio only is given.

It will be interesting to determine also experimentally and see how far they agree with the predicted values.

4. Conclusion

It is observed from a study of the relation between the ratio of specific heats and $\frac{\alpha_{\text{obs}}}{\alpha_{\text{theo}}}$ (the ratio of sound absorption coefficients in liquids) that the observed sound absorption could be correctly expressed by the relation

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \left(\frac{\frac{2}{3}}{\frac{5}{3} - \gamma} \right)^4 \left\{ \frac{8\pi^2}{3\nu^3 \rho} \left(\eta + \frac{3}{4} \frac{\gamma - 1}{c_p} \kappa \right) \right\}$$

where the second factor on the right hand side is the formula due to Stokes and Kirchhoff. Several examples have been given where this new formula holds good.

²⁸⁻³²) J. M. M. Pinkerton, G. Bazulin, P. Biquard, D. Sette, R. Bär, values were taken from the review by D. Sette, *Nuovo Cimento*, (6) **1**, 1 (1949).

³³) S. Parthasarathy, P. P. Mahendroo, S. S. Mathur, *J. Sci. et Industr. Res.* **12B**, 541 (1953).

New Delhi, National Physical Laboratory of India.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1954.

Zur Theorie der Elementarteilchen. I

Von G. Heber

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Variationsmethode zur Behandlung mittelstark gekoppelter Felder wird einen Schritt weitergeführt: Die Quellen des einen Feldes werden nicht mehr als gegeben angesehen, sondern ihre optimale Struktur wird gesucht. Dabei darf die innere kinetische Energie der nackten Quellen (nackte Elementarteilchen) nicht vernachlässigt werden. Es zeigt sich, daß der energetisch günstigste, stabile Zustand des Systems Quelle + Eigenfeld der Quelle (angezogene Elementarteilchen) unter gewissen Bedingungen so charakterisierbar ist: Die Quelle hat eine bestimmte endliche Ausdehnung und Struktur (aus dem Variationsprinzip berechenbar), zu der eine endliche Selbstenergie gehört. — Das hier durchgeführte Modell hat eine gewisse Beziehung zur Theorie des Nukleons.

§ 1. Einführung

Bekanntlich hat Tomonaga vor einiger Zeit eine neue Methode entwickelt¹⁾, den Grundzustand und die tiefsten angeregten Zustände eines Feldes zu berechnen, wenn die Quellen des Feldes bekannt sind. An der genannten Methode wesentlich ist, daß sie keine Entwicklung nach Potenzen der Kopplungskonstante benutzt. Vielmehr wird das der Feldgleichung zugeordnete Variationsproblem mittels des Ritzschen Verfahrens gelöst. Bei dieser Variation wird die Verteilung der Quellen des Feldes nicht verändert.

Es soll hier von Überlegungen berichtet werden, in welchen die Variation nicht nur bezüglich des angekoppelten Feldes, sondern auch bezüglich der Quellen durchgeführt wurde. Um eine einfache Sprechweise zu haben, werde ich das Feld in Zukunft „Mesonfeld“ nennen, die Quellen aber „Nukleonen“. Ich wähle den einfachstmöglichen Fall²⁾: Skalare, reelle Mesonen, skalar gekoppelt an skalare, nichtrelativistische Nukleonen. Letztere werden durch ein Schrödinger-Feld beschrieben.

Wir suchen also den Zustand des Systems Meson-Nukleon-Feld, der die tiefste Gesamtenergie hat. Zugelassen werden beliebig viele Mesonen, aber nur ein Nukleon. Dabei wird sich als wesentlich herausstellen, daß die Quellen

¹⁾ S. Tomonaga, Progr. Theor. Phys. 2, 6 (1947).

²⁾ Dieser Fall wurde aus mathematischen Gründen gewählt. Verfasser glaubt jedoch, daß damit das Verhalten wirklicher Nukleonen in gewisser Näherung erfaßt wird. Verfasser vermutet ferner, daß die hier erhaltenen Ergebnisse bei ähnlichen gekoppelten Systemen ebenfalls zu gewinnen sind, d. h. allgemeinere Bedeutung besitzen.

unseres Mesonfeldes schon ohne Kopplung an die Mesonen (als „nackte“ Quellen) im allgemeinen eine gewisse kinetische Energie besitzen, die z. B. bei einer punktförmigen Quelldichte unendlich groß ist.

Das soeben angedeutete Variationsproblem ist mit einfachen Mitteln exakt wohl nicht lösbar. Verfasser hat deshalb zunächst einen einfachen Sonderfall bezüglich des Zustandes des Nukleons diskutiert: Das Nukleon möge durch ein Wellenpaket dargestellt werden, das im Raum der Wellenzahlen eine Kugel (mit dem Ursprung als Mittelpunkt) des Durchmessers L erfülle. Die Gesamtenergie der beiden Felder als Funktion von L kann dann ermittelt werden und zeigt bemerkenswerte Eigenschaften: Bei genügend großer Kopplungskonstante besitzt sie ein absolutes Minimum bei endlichem L , dessen Tiefe (abgesehen von Nullpunktenergien der Felder) endlich ist. Die zugehörige Ausdehnung des Wellenpaketes des Nukleons im Ortsraume ist, wenn man eine plausible Kopplungskonstante einführt, von der Größenordnung 10^{-13} cm; die zugehörige „Selbstenergie“ beträgt nur einen Bruchteil der Ruhenergie des „nackten“ Nukleons.

§ 2. Der Ausgangspunkt

Wie in der Einführung angedeutet, gehen wir von folgenden Feldgleichungen aus:

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta \psi = g U \psi; \quad (\square - \mu^2) U = -g \psi^* \psi. \quad (1)$$

ψ ist das nichtrelativistische, skalare Nukleonen-Feld, M die Masse eines Nukleons, U das skalare, reelle Mesonfeld, $\mu = \frac{mc}{\hbar}$, m = Mesonmasse; g ist die Konstante, welche die Stärke der Kopplung der beiden Felder aneinander mißt (Kopplungskonstante). — Zu den Grundgleichungen (1) ist noch die Vertauschungsregel hinzuzufügen:

$$\frac{\partial U(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \cdot U(\mathbf{r}', t) - U(\mathbf{r}', t) \frac{\partial U(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\hbar c^2}{i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2)$$

ψ möge ein klassisches Materiefeld sein. Der zu (1) gehörige Hamiltonoperator ist bekanntlich:

$$H = \frac{1}{2} \int \left(\frac{1}{c^2} U^2 + (\text{grad } U)^2 + \mu^2 U^2 \right) d^3 \mathbf{r} + \frac{\hbar^2}{2M} \int (\text{grad } \psi^*) (\text{grad } \psi) d^3 \mathbf{r} - g \int U(\mathbf{r}, t) \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{r}. \quad (3)$$

Den tiefsten Eigenwert dieses Operators berechnen wir folgendermaßen: Wir entwickeln das Mesonfeld

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar c^2}{2 V w_{\mathbf{k}}} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^*) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (4)$$

wo $w_{\mathbf{k}} = c(\mu^2 + \mathbf{k}^2)^{\frac{1}{2}}$, V = Normierungsvolumen. $a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* - a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$. Für das Nukleon-Feld setzen wir die Entwicklung

$$\psi = V^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{p}} b_{\mathbf{p}} e^{i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \quad (5)$$

an. (3) erhält dann die Gestalt:

$$H = \hbar \sum_{\mathbf{t}} w_{\mathbf{t}} \left(a_{\mathbf{t}}^* a_{\mathbf{t}} + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\mathbf{v}} \mathbf{p}^2 b_{\mathbf{v}}^* b_{\mathbf{v}} - g \sum_{\mathbf{t}} \left(\frac{\hbar c^2}{2V w_{\mathbf{t}}} \right)^{\frac{1}{2}} [a_{\mathbf{t}} F(\mathbf{t}) + a_{\mathbf{t}}^* F^*(\mathbf{t})], \quad (6)$$

mit $F(\mathbf{t}) = \sum_{\mathbf{v}} b_{\mathbf{v}}^* b_{\mathbf{v}-\mathbf{t}}$. Die Diagonalisierung von (6) kann bei vorgegeben gedachten $b_{\mathbf{v}}$ bezüglich der $a_{\mathbf{t}}$ streng durchgeführt werden. Und zwar kommt man zum Ziel entweder mittels der üblichen Störungstheorie³⁾ oder mittels der Tomonaga-Näherung⁴⁾ oder (streng) mit Hilfe einer unitären Transformation⁵⁾. Die Energie für den Grundzustand des Systems ist in jedem Falle⁶⁾:

$$W_0 = \bar{W}_0 + E_0 + U \quad (7)$$

mit

$$\bar{W}_0 = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{t}} w_{\mathbf{t}} \quad : \text{Nullpunktenergie des Mesonfeldes};$$

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\mathbf{v}} \mathbf{p}^2 b_{\mathbf{v}}^* b_{\mathbf{v}} \quad : \text{innere kinetische Energie des Wellenpaketes des Nukleons};$$

$$U = -\frac{g^2 c^2}{2V} \sum_{\mathbf{v}} \sum_{\mathbf{v}'} \sum_{\mathbf{t}} \frac{1}{w_{\mathbf{t}}} b_{\mathbf{v}}^* b_{\mathbf{v}-\mathbf{t}} b_{\mathbf{v}'}^* b_{\mathbf{v}'+\mathbf{t}} \quad : \text{Wechselwirkungsenergie Nukleon-Mesonfeld.}$$

\bar{W}_0 ist die Energie des Grundzustandes des Systemes (1) in dem Falle, in welchem kein Nukleon vorhanden ist. Folglich interessiert uns nur die Differenz $W_0 - \bar{W}_0 = \Delta W$, die wir jetzt noch bezüglich der $b_{\mathbf{v}}$ zu variieren haben. Zuvor sei noch erwähnt, daß dieselbe Energie (7) erhalten wird, wenn man das Nukleonen-Feld quantisiert und den in § 4 der zitierten Arbeit des Verfassers angegebenen speziellen Ansatz für den Zustand dieses Feldes einführt. Über die Beziehungen zwischen diesen beiden und anderen Ansätzen soll später berichtet werden.

§ 3. Strenge Variation der Energie

Die Variation von $\Delta W = W_0 - \bar{W}_0$ bezüglich $b_{\mathbf{v}}$ liefert nach (7):

$$\delta(\Delta W) = \delta W_0 = \sum_{\mathbf{v}} \left[\frac{\hbar^2}{2M} \mathbf{p}^2 b_{\mathbf{v}} - \frac{g^2 c^2}{V} \sum_{\mathbf{t}} \frac{1}{w_{\mathbf{t}}} F(\mathbf{t}) b_{\mathbf{v}+\mathbf{t}} \right] \cdot \delta b_{\mathbf{v}}^* + \text{konjug. kompl.}, \quad (8)$$

mit der Abkürzung: $F(\mathbf{t}) = \sum_{\mathbf{v}'} b_{\mathbf{v}'}^* b_{\mathbf{v}'+\mathbf{t}}$. Unter Beachtung der Nebenbedingung: $\sum_{\mathbf{v}} b_{\mathbf{v}}^* b_{\mathbf{v}} = 1$ ergibt sich dann für die $b_{\mathbf{v}}$ das nichtlineare Gleichungssystem:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2M} \mathbf{p}^2 + K \right) b_{\mathbf{v}} - \frac{g^2 c^2}{V} \sum_{\mathbf{t}} \frac{F(\mathbf{t})}{w_{\mathbf{t}}} b_{\mathbf{v}+\mathbf{t}} = 0 \quad (9)$$

(K ist ein Lagrange-Parameter).

³⁾ Siehe etwa: G. Wentzel, Quantentheorie der Wellenfelder, § 7.

⁴⁾ Vergleiche z. B.: G. Heber, Ann. Physik **15**, 157 (1955) § 1.

⁵⁾ Siehe z. B.: G. Wentzel, l. c.

⁶⁾ In diesem einfachen Spezialfall benötigt man also die Tomonaga-Methode nicht unbedingt. Bei realen Systemen aber wird man ohne sie nicht auskommen, da mittelgroße Kopplungskonstante g wesentlich für das Resultat ist (s. u.). Aus diesem Grunde wurde schon hier auf die Tomonaga-Näherung Bezug genommen.

Im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ entsteht hieraus eine nichtlineare Integralgleichung für $b(p)$. Verfasser hofft, auf diese Integralgleichung und ihre Lösungen in absehbarer Zeit zurückkommen zu können, möchte aber im Augenblick die in (8) und (9) vorgezeichnete Linie nicht weiter verfolgen. Vielmehr beabsichtigt Verfasser hier, im Sinne des Ritzschen Verfahrens eine genäherte Lösung des Problems zu diskutieren.

§ 4. Spezielles Nukleon-Wellenpaket

Zu diesem Zwecke nehmen wir ein b_p folgender Gestalt:

$$b_p = \begin{cases} a & \text{für } |p| \leq \frac{L}{2} \\ 0 & \text{für } |p| > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (10)$$

Die Konstante a ist durch die Normierung $\sum_p b_p^* b_p = 1$ bestimmt. L , den Durchmesser des kugeligen Wellenpaketes im Wellenzahlraum, sehen wir als einzigen Variationsparameter an. Es erweist sich als zweckmäßig, den optimalen Wert von L zu ermitteln, indem man $W(L)$ errechnet und das absolute Minimum graphisch oder numerisch sucht.

Zunächst kann man sofort⁷⁾ $E_0(L)$ angeben; es ist

$$E_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{3}{5} \left(\frac{L}{2}\right)^2 = -\frac{3}{40} \frac{(\hbar L)^2}{M}. \quad (11)$$

Mit der obigen Abkürzung $F(f) = \sum_p b_p^* b_{p-f}$ läßt sich U einfach schreiben:

$$U = -\frac{g^2 c^2}{2V} \sum_f \frac{F^*(f) F(f)}{w_f^2} = -\frac{g^2}{2(2\pi)^3} \int \frac{|F(f)|^2}{\mu^2 + f^2} d^3 f.$$

Schon in der zitierten Arbeit des Verfassers (Schluß von § 4) war für (10) die Funktion $F(f)$ berechnet worden, sie lautet:

$$F(k) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{2} \frac{k}{L} + \frac{1}{2} \left(\frac{k}{L}\right)^3 & \text{für } k \leq L \\ 0 & \text{für } k > L \end{cases} \quad (k = |f|). \quad (12)$$

Wegen (12) läßt sich U weiter vereinfachen, und zwar erhält man

$$U = -\frac{g^2}{(2\pi)^2} \cdot L \int_0^1 \frac{F^2(x) \cdot x^2 dx}{x^2 + \lambda}, \quad (13)$$

mit den Abkürzungen $x = \frac{k}{L}$; $\lambda = \left(\frac{\mu}{L}\right)^2$. — Es sei vermerkt, daß (13) allgemeiner immer dann gilt, wenn $F = F\left(\frac{k}{L}\right)$, F reell und $F = 0$ für $f < L$ ist. Das Integral

$$I(\lambda) = \int_0^1 \frac{F^2(x) x^2 dx}{x^2 + \lambda} \quad (14)$$

⁷⁾ Von jetzt an wird immer der Grenzfall $V \rightarrow \infty$ diskutiert.

kann man mit (12) exakt berechnen, es lautet:

$$I(\lambda) = \frac{33}{140} - \frac{23}{10}\lambda - \frac{17}{12}\lambda^2 - \frac{1}{4}\lambda^3 - \sqrt{\lambda} \left(1 - \frac{9}{4}\lambda - \frac{3}{2}\lambda^2 - \frac{1}{4}\lambda^3 \right) \cdot \operatorname{arctg}(\lambda^{-1}) + \frac{\lambda^2 + 3\lambda}{2} \ln \left(\frac{1+\lambda}{\lambda} \right). \quad (15)$$

Demnach läßt sich ΔW in folgender Form schreiben:

$$\Delta W = \varphi(\lambda) \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{3}{40} \cdot mc^2; \text{ mit } \lambda = \left(\frac{\mu}{L} \right)^2, \varphi(\lambda) = \lambda^{-1} - z \lambda^{-1/2} I(\lambda);$$

$$z = \frac{g^2}{\hbar c} \cdot \frac{M}{m} \cdot \frac{40}{3(2\pi)^2}. \quad (16)$$

Das Minimum von $\Delta W(L)$ wird also wesentlich von $\varphi(\lambda)$ oder $\varphi\left[\left(\frac{\mu}{L}\right)^2\right]$ bestimmt,

φ hängt aber außerdem noch von dem Parameter z ab. Nimmt man $\frac{M}{m} \approx 6$

und $\frac{g^2}{\hbar c} = 0,1 \dots 50$, so sind die physikalisch interessierenden Werte von z

zwischen 10^{-1} und 10^3 gelegen. Die Abhängigkeit der Funktion φ von

L für die 5 Werte $z = 10^{-1}, 1, 10, 10^2, 10^3$ ist in Abb. 1 dargestellt⁸⁾. Man er-

kennt: Für genügend kleine z ist das Hauptminimum von $\varphi(L)$ in $L = 0$

gelegen. Dem entspricht eine gleichförmige Verteilung der Wahrscheinlich-

keitsdichte des Nukleons im Ortsraum und $\Delta W = 0$, ein nicht sehr erfreu-

liches Resultat. Für genügend großes z aber liegt das absolute Minimum von

$\varphi(L)$ bei endlichem L und das zugehörige ΔW ist endlich. Die Grenze

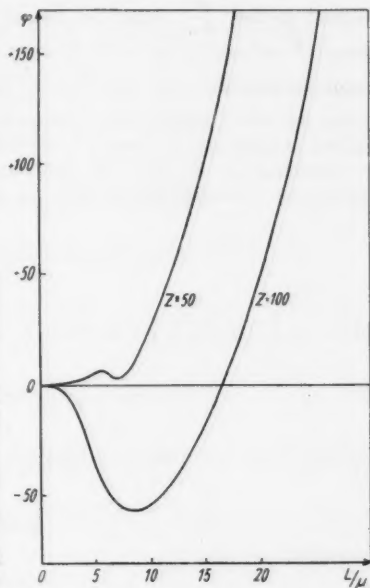


Abb. 2. Die Funktion $\varphi\left(\frac{L}{\mu}\right)$ für $z = 50$ und $z = 100$

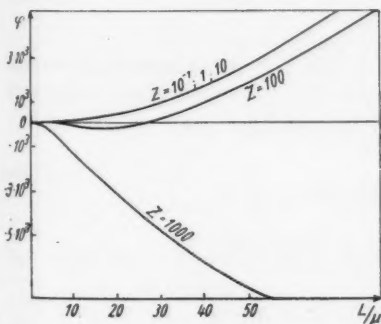


Abb. 1. Die Funktion $\varphi\left(\frac{L}{\mu}\right)$ für einige z

⁸⁾ Im gewählten Maßstab unterscheiden sich die Kurven mit $z = 0,1; 1; 10$ praktisch nicht voneinander. — Für genügend großes L/μ ist natürlich auch im Falle $z = 10^3$: $\varphi \sim L^2$.

zwischen beiden Gebieten dürfte in der Gegend von $z = 55$, also $\frac{g^2}{\hbar c} \approx 26$ liegen. In Abb. 2 ist $\varphi(L)$ für die beiden besonders interessanten Werte $z = 50$ und $z = 100$ nochmals genauer aufgezeichnet. Man erkennt, daß für $z = 100$ das Minimum bei $\frac{L}{\mu} \approx 8,2$ liegt und $\varphi(L_{\text{Min}}) \approx -57$ beträgt. (Für größere z verschiebt sich L_{Min} zu größeren Werten.) Denkt man an π -Mesonen und Protonen oder Neutronen, so ergibt sich der Durchmesser R des Nukleon-Wellenpaketes im Ortsraume größenordnungsmäßig zu

$$R \approx L_{\text{Min}}^1 = 0,18 \cdot 10^{-13} \text{ cm}, \quad (17)$$

die Selbstenergie⁹⁾ des Nukleons aber zu

$$\Delta W_{\text{Min}} \approx -57 \cdot \frac{m c^2}{80} = -0,71 m c^2 \approx -0,12 M c^2. \quad (18)$$

Die Frage nach der Güte der Resultate (17) und (18) ist natürlich gleichbedeutend mit der Frage nach dem Grade der Übereinstimmung von (10) mit dem exakten Grundzustand von (9). Deshalb ist es wichtig, daß die wesentliche Eigenschaft von $\Delta W(L)$ (absolutes Minimum bei endlichem L für genügend großes $\frac{g^2}{\hbar c}$) auch bei allgemeineren als in (12) festgelegten Funktionen F auftritt. Und zwar braucht man lediglich vorauszusetzen, daß $F(\mathbf{r})$ kugelsymmetrisch, nur von $\frac{k}{L} = \frac{|\mathbf{r}|}{L}$ abhängig und $= 0$ für $k > L$ sei. Das Auftreten des physikalisch interessanten Minimums kann dann folgendermaßen eingesehen werden:

Zunächst ist $E_0(L) \sim L^2$, wie ohne weiteres klar. Ferner gilt unter den genannten Voraussetzungen (13) in der Form:

$$U(L) = -\frac{g^2}{(2\pi)^2} L \int_0^1 \frac{|F(x)|^2 x^2 dx}{x^2 + \lambda}, \quad (13a)$$

mit $x = \frac{k}{L}$; $\lambda = \left(\frac{\mu}{L}\right)^2$. Im Falle $\lambda \gg 1$, d. h. $L \ll \mu$ hat man die Näherung:

$$U(L) \approx -\frac{g^2}{(2\pi)^2} L^3 \int_0^1 |F(x)|^2 x^2 dx \cdot \mu^{-2}.$$

Im Falle $\lambda \ll 1$, d. h. $L \gg \mu$ aber gilt genähert:

$$U(L) \approx -\frac{g^2}{(2\pi)^2} L \int_0^1 |F(x)|^2 dx.$$

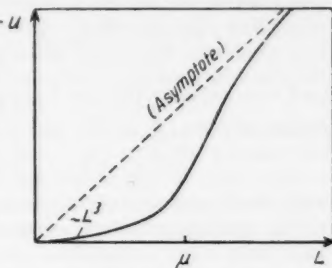
Insgesamt ist also:

$$U(L) \sim g^2 \begin{cases} L^3 & \text{für } L \ll \mu \\ L & \text{für } L \gg \mu \end{cases}. \quad (19)$$

⁹⁾ ΔW setzt sich zusammen aus der Energie U des Eigenfeldes des Nukleons und der Wechselwirkung des Nukleons mit diesem sowie der inneren kinetischen Energie E_0 des Nukleon-Wellenpaketes. Es scheint mir nicht abwegig, E_0 und U zusammen als Selbstenergie zu bezeichnen, obwohl man gewöhnlich nur U so nennt.

Qualitativ ist dieser Verlauf von $U(L)$ in Abb. 3 skizziert¹⁰⁾. Der starke Anstieg von $U(L)$ in der Gegend von $L = \mu$ erzwingt bei genügend großem g^2 stets ein Minimum der Kurve $\Delta W(L) = E_0(L) - U(L)$ bei endlichem L . Im einzelnen hängen natürlich Lage und Tiefe des Minimums von $F\left(\frac{k}{L}\right)$ genauer ab; wir begnügen uns hier jedoch mit dieser qualitativen Feststellung.

Die Ergebnisse dieses § werden im § 6 ausführlich diskutiert.

Abb. 3. Typus der Funktion $U(L)$

§ 5. Sonderfall: Die Ruhmasse der Mesonen ist Null¹¹⁾

Während das Ergebnis (11) für $E_0(L)$ im Falle $\mu = 0$ unverändert bleibt, muß man zur Berechnung von $U(L)$ auf die Gleichung

$$U = -\frac{g^2}{2(2\pi)^3} \int \frac{|F(t)|^2}{\mu^2 + t^2} d^3 t$$

zurückgehen. Für kugelsymmetrisches F und $\mu = 0$ ist offenbar einfach

$$U = -\frac{g^2}{(2\pi)^2} \int_0^\infty |F(t)|^2 dk.$$

Ist ferner $F = F\left(\frac{k}{L}\right)$, so kann man schreiben:

$$U = -\frac{g^2}{(2\pi)^2} L \int_0^\infty |F(x)|^2 dx; \quad x = \frac{k}{L}.$$

Für (12) bzw. (10) ist aber das letzte Integral sofort anzugeben:

$$\int_0^\infty |F(x)|^2 dx = 0,236.$$

In diesem Sonderfalle ergibt sich also:

$$\Delta W = \frac{3}{40} \frac{\hbar^2}{M} (L^2 - l L), \quad (20)$$

mit

$$l = \frac{0,236 \cdot 40}{3(2\pi)^2} \cdot \frac{g^2 \cdot M}{\hbar^2} = 0,0794 \cdot \frac{g^2}{\hbar c} \cdot \frac{M c}{\hbar}. \quad (21)$$

Das Minimum von $\Delta W(L)$ liegt natürlich bei $L = \frac{l}{2}$ und hat den Wert

$$\Delta W(L_{\text{Min}}) = -\frac{3}{160} \cdot \frac{\hbar^2 l^2}{M} = -1,18 \cdot 10^{-4} \left(\frac{g^2}{\hbar c}\right)^2 \cdot M c^2. \quad \text{Man könnte versucht}$$

¹⁰⁾ Herrn Prof. Kockel verdanke ich den Hinweis darauf, das $U(L)$ nach (19) nicht notwendig einen Wendepunkt haben muß, aber trotzdem das Minimum bei $L \approx \mu$ erzeugt.

¹¹⁾ Während der Fall $\mu \neq 0$ wahrscheinlich eine, wenn auch grobe, Näherung für die wirkliche Kopplung Nukleon- π -Meson darstellt, hat dieser Sonderfall $\mu = 0$ wohl nur theoretische Bedeutung.

sein, in diese Ergebnisse Zahlenwerte aus der Elektronentheorie einzusetzen. Dann wäre

$$\frac{g^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}; \quad \frac{\hbar}{Mc} = 3,86 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$$

und man erhielte für den Radius R des Wellenpaketes des „Elektrons“ im Ortsraum: $R \approx \frac{2}{l} \approx 10^{-8} \text{ cm}$ und für dessen Selbstenergie:

$$\Delta W (L_{\text{Min}}) \approx -8,6 \cdot 10^{-9} \cdot Mc^2.$$

Diese Resultate stützen unsere Ansicht, daß der Sonderfall $\mu = 0$ keine praktische Bedeutung besitzt; wir wenden uns deshalb jetzt wieder dem Fall $\mu \neq 0$ zu.

§ 6. Diskussion und Schlußbemerkungen

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung kann man folgendemmaßen zusammenfassen: Falls das nur an sein Meson-Eigenfeld gekoppelte Nukleon im Grundzustand durch ein Wellenpaket dargestellt werden kann, das im Wellenzahlraum kugelsymmetrisch und nur innerhalb der Kugel vom Radius $\frac{L}{2}$ von Null verschieden ist, dann ist es für genügend große Kopplungskonstante energetisch am günstigsten für das Nukleon, ein endliches L , also eine endliche Ausdehnung des Wellenpaketes im Ortsraum zu besitzen. Die zugehörige Energie ist endlich.

Die Endlichkeit der Selbstenergie des Teilchens rührt wesentlich daher, daß Mesonenimpulse größer als $\hbar \cdot L$ nicht vorkommen¹²⁾, weil die Maximalwellenzahl des Nukleons $\hbar \cdot L/2$ ist und der Gesamtimpuls von Nukleon und Mesonwolke Null sein soll. Effektiv haben wir es also mit einem „Abschneideverfahren“ zu tun¹³⁾. Der große Vorzug unseres Verfahrens besteht natürlich darin, daß der Abschneideradius L nicht willkürlich, sondern im Sinne des Variationsprinzipes optimal gewählt wird. — Auch die in dieser Arbeit eingeführte Willkür in der inneren Struktur des Wellenpaketes b_p des Nukleons diente nur der Vereinfachung der Rechnungen; man kann b_p im Prinzip aus (9) völlig willkürfrei ermitteln. Verfasser hofft, hierauf später zurückkommen zu können. Eine solche exakte Berechnung der optimalen b_p würde in einem gewissen Sinne eine Aussage über die Struktur des realen Elementarteilchens ergeben. Die im § 4 berechnete Größe R (vgl. (17)) stellt natürlich auch ein grobes Maß für die Ausdehnung des Nukleons im Ortsraume dar. — Es handelt sich um einen stationären Zustand; das Gebilde ist also stabil.

Betont werden soll nochmals die wesentliche Bedeutung der Mitnahme der inneren kinetischen Energie E_0 des Nukleonen-Wellenpaketes: Man übersieht unschwer, daß ohne E_0 das Minimum von $\Delta W(L)$ (nunmehr $= U(L)$) bei $L = \infty$ läge, mit $\Delta W(\infty) = -\infty$. Das ergäbe also ein im Ortsraum punktförmiges Wellenpaket mit unendlicher Selbstenergie! —

Hier möge noch ein eingenartiges Nebenergebnis unserer Rechnungen erwähnt werden: Der Punkt $L = 0$ ist auch für $z > 26$ ein Minimum von $\Delta W(L)$, wenn auch nicht mehr das tiefste, so doch das zweit-tiefste. Es erhebt sich die

¹²⁾ Vergleiche Formel (17) § 4 von G. Heber, Ann. Phys. 15, 157 (1955).

¹³⁾ Über Anwendung des Abschneideverfahrens bei der Kopplung Meson-Nukleon vgl. z. B. G. F. Chew, Phys. Rev. 95, 1669 (1954).

Frage, ob man das Nukleon durch Energiezufuhr in diesen angeregten Zustand befördern kann und was dieser merkwürdige Zustand (Lokalisation des Nukleons aufgehoben) physikalisch bedeutet. Verfasser neigt zu der Ansicht, daß dieses (sehr schwache) Minimum in einer besseren Theorie (b_v aus (9) berechnet und Berücksichtigung mehrerer Nukleonen) nicht auftreten wird, weshalb auf seine weitere Diskussion im Augenblick verzichtet sei.

Die im § 4 angegebenen Zahlenwerte für R und $\Delta W(L_{\text{Min}})$ sind natürlich nur als grobe Näherungen anzusehen. Denn außer der strengen Lösung von (9) gibt es noch einige andere Punkte, die berücksichtigt werden müssen, bevor die Theorie völlig befriedigen kann: Die Nukleonen sind durch eine Dirac-Gleichung zu beschreiben; Protonen und Neutronen sind zu unterscheiden; elektrisch geladene und pseudoskalare π -Mesonen müssen eingeführt werden. Verfasser hofft jedoch, daß auch in einer solchen verfeinerten (aber wesentlich komplizierteren) Theorie das wesentliche Ergebnis dieser Modellrechnung erhalten bleiben wird, nämlich die endliche Selbstenergie des Quellteilchens.

Damit wäre eine der größten Schwierigkeiten der modernen Quantentheorie der Felder beseitigt, die ja bei Entwicklung nach Potenzen der Kopplungskonstanten immer zu unendlichen Selbstenergien führt. Eine befriedigende Theorie der Elementarteilchen hätten wir aber damit nicht erhalten, denn in den Grundgleichungen (1) unserer Theorie werden ja die 3 Konstanten M , m (oder μ) und g noch immer ad hoc eingeführt!

Herrn Professor Dr. F. Bopp, München, danke ich herzlich für eine wertvolle Diskussion, Herrn Dipl.-Phys. G. Helms, Jena bin ich für eine Kontrollrechnung verbunden.

Jena, Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1955.

Temperungseinfluß auf das Widerstandsverhalten von aufgedampften Wismutbolometern¹⁾

Von H. Reimann

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Der Temperaturkoeffizient des Wismutbolometers wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemessen und dabei versucht, die natürliche Alterung des Bolometers durch Wärmebehandlung zu verkürzen.

Fragestellung

Bei früheren Messungen an Wismutbolometern²⁾ war das Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes nicht besonders untersucht und für die Betrachtungen die Czernyschen Werte³⁾ des differentiellen Temperaturkoeffizienten zugrunde gelegt worden. Da aber bei aufgedampften dünnen Schichten immer die Möglichkeit besteht, daß die Eigenschaften unter Umständen in sehr starkem Maße von den Herstellungsbedingungen abhängen, können Bedenken gegen dieses Verfahren erhoben werden. Ergänzend zu den früheren Messungen bringt nun der nachfolgende Artikel die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an dünnen Wismutschichten und darüber hinaus noch den Einfluß von Temperungen auf das Widerstandsverhalten.

Untersuchungsergebnisse

1. Bauart der Bolometer

Die benutzten Bolometer bestanden wie bisher²⁾ aus Wismut, das im Hochvakuum verdampft und auf einer Kollodiumhaut kondensiert wurde.

Es erwies sich bei der Bedampfung als vorteilhaft, erst die Wismutelektroden herzustellen und dann die eigentliche Bolometerfläche. Dadurch war es möglich, einen gewünschten Widerstandswert genauer zu erreichen als im umgekehrten Falle, weil sich der Widerstand der dick aufgedampften Elektroden bei der Herstellung der eigentlichen Bolometerfläche praktisch nicht mehr änderte.

¹⁾ 4. Mitteilung über Strahlungsempfänger. Teilergebnisse aus einer Diplomarbeit der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

²⁾ G. C. Mönch, G. Wichert u. O. Böttger, Experimentelle Untersuchungen am Wismutbolometer und theoretische Auslegung der Ergebnisse. Ann. Physik (6) 12, 183 (1953).

³⁾ M. Czerny, W. Kofink u. W. Lippert, Bolometer geringer Trägheit, Ann. Physik (6) 8, 65 (1950).

Während des Bedampfens wurde gleichzeitig der Quadratwiderstand R_0 gemessen⁴⁾. Er diente bei allen späteren Messungen als relatives Maß für die Schichtdicke. Sämtliche Bolometer hatten eine quadratische Empfängerfläche von $F = 0,4 \text{ cm} \times 0,4 \text{ cm}$.

2. Die absolute Schichtdicke der Wismutbolometer

Um eine Beziehung zwischen der absoluten Schichtdicke d und dem Quadratwiderstand R_0 zu erhalten, wurde bei der Herstellung eines Bolometers gleichzeitig eine ebene Glasfläche mitbedampft, deren eine Hälfte während des Bedampfungsvorganges abgedeckt blieb. Die so entstandene Stufe konnte nun interferometrisch ausgemessen werden⁵⁾; sie entsprach der absoluten Metallschichtdicke des Bolometers⁶⁾. In Abb. 1 ist die Dicke verschiedener Bolometer in Abhängigkeit von ihrem Quadratwiderstand angegeben.

Es ergab sich eine einfache Beziehung von der Form

$$d = a \frac{1}{R_0} \quad (1)$$

Die Abweichungen zwischen der berechneten und der experimentell gemessenen Kurve lassen auf anomales Verhalten des spezifischen Widerstandes bei dünnen Schichten schließen.

Bei einem Quadratwiderstand von 188,5 Ohm und einem spezifischen Widerstand von $\varrho = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ für massives Wismut müßte auf Grund der Beziehung zwischen Quadratwiderstand, spezifischer Leitfähigkeit und Schichtdicke der Wert für die Schichtdicke $d = 6,2 \mu\text{m}$ für Wismut betragen. Praktisch waren jedoch die gemessenen Schichten um ein Mehrfaches dicker. Aus obiger Kurve ergibt sich für 188,5 Ohm Quadratwiderstand $d \approx 50 \mu\text{m}$, d. h. eine etwa achtmal so große Schichtdicke. Czerny³⁾ fand durch Wägung von Wismutfolien gleichen Quadratwiderstandes, daß sie eine sechs- bis siebenmal so große Masse besaßen, wie nach der theoretischen Beziehung zu erwarten war.

3. Der Temperaturkoeffizient

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten befand sich das Bolometer in einem Glasgefäß, das im Ölbad erhitzt werden konnte. Zur Messung des Widerstandes diente eine Brückenschaltung, bei der die Spannung am Bolo-

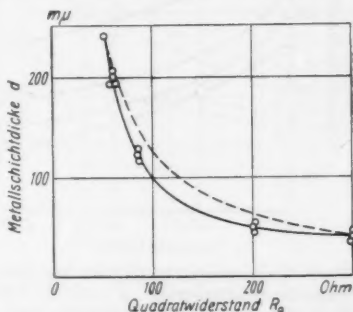


Abb. 1. Abhängigkeit der absoluten Dicke d verschiedener Wismutbolometer von ihrem Quadratwiderstand R_0 . —: experimentell bestimmt, - - -: berechnet mit $a = 12320$ (vgl. Methfessel⁷⁾)

⁴⁾ Als Quadratwiderstand $1/(\kappa d)$ wird der elektrische Widerstand einer quadratischen Metallfolie der Dicke d bezeichnet. κ : spez. Leitfähigkeit.

⁵⁾ G. C. Mönch, Optik 8, 550 (1951).

⁶⁾ Die normalerweise ungleichen Phasensprünge an den Wismut- und Glasoberflächen werden durch eine weitere gleichmäßige Überdampfung mit Wismut eliminiert.

⁷⁾ S. Methfessel, O. Böttger u. Th. Mohr, Dünne Schichten (Halle 1953).

meter nur 0,25 Volt betrug und ausschließlich für die Messung getastet wurde, um die Erwärmung der Schicht durch den Strom so klein wie möglich

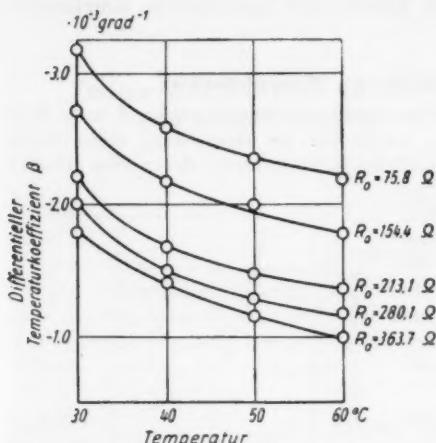


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des differentiellen Temperaturkoeffizienten $\beta = (1/R) \cdot dR/dT$ von Wismutbolometern B_1-B_5 verschiedener Schichtdicke (Quadratwiderstand) nach der Herstellung

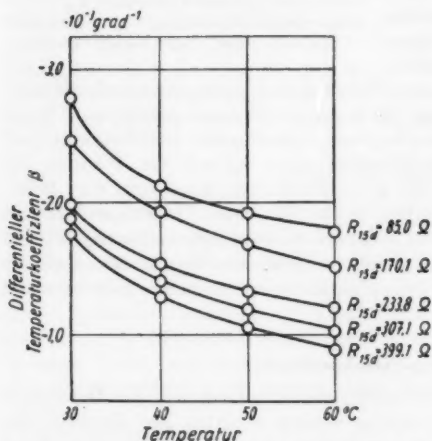


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des differentiellen Temperaturkoeffizienten β von Wismutbolometern B_1-B_5 nach 30 Tagen

Widerstandes stärker kleiner wird als dR/dT steigt, ergibt sich die oben gemessene Erscheinung, daß sich bei dickeren Schichten höhere Beträge des differentiellen Temperaturkoeffizienten β feststellen lassen.

zu halten. Durch diese Maßnahme ließ sich erreichen, daß praktisch keine wesentliche Fälschung des Ergebnisses durch Erwärmung vor kam.

Die Temperaturabhängigkeit des differentiellen Temperaturkoeffizienten

$$\beta = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} \quad (2)$$

für mehrere Proben verschiedener Schichtdicke zu verschiedenen Zeiten bringen die Abb. 2-3.

Aus den angeführten Ergebnissen läßt sich entnehmen, daß bei den Bolometern mit kleinerem Widerstand, also größerer Schichtdicke, der absolute Betrag des differentiellen Temperaturkoeffizienten höher liegt als bei denen mit einer geringeren Dicke.

Im Verlauf der Zeit, die zwischen den Messungen der Abb. 2 und 3 lag, nahm der Betrag des differentiellen Temperaturkoeffizienten infolge der natürlichen Widerstandszunahme der Bolometer etwas kleinere Werte an.

Betrachtet man dR/dT in Abhängigkeit von der Schichtdicke allein, so ist festzustellen, daß die absolute Widerstandsänderung für 1°C bei einer bestimmten Temperatur mit wachsendem Widerstand R_0 größer wird, wie aus Abb. 4 ersichtlich ist. Da aber $1/R$ in Richtung wachsenden

4. Die natürliche Alterung der Wismutbolometer

Frisch aufgedampfte Wismutbolometer zeigten die bekannte Erscheinung, daß sich der Anfangswiderstand R_0 nach der Bedampfung durch Sammelkristallisation des Wismuts erhöht³⁾ (vgl. Abb. 5). Es wurde nun die zeitliche Widerstandszunahme von Bolometern verschiedener Schichtdicken täglich gemessen und daraus die absolute und prozentuale Widerstandserhöhung bestimmt. Die Ergebnisse gibt Abb. 6 wieder.

Im gemessenen Bereich, Quadratwiderstände von 36–338 Ω , wie sie für Bolometer meistens verwendet werden, ergab sich die absolute Widerstandszunahme $\Delta R = R_{15d} - R_0$ proportional dem Widerstand R_0 . Die Parallelverschiebung in Richtung der Ordinate (Abb. 6, Kurve a) scheint durch eine für alle Bolometer konstante Widerstandszunahme der Wismutelektroden bedingt zu sein. Die Widerstandszunahme ist bei allen Bolometern jeweils auf 15 Tage (Index 15d) bezogen.

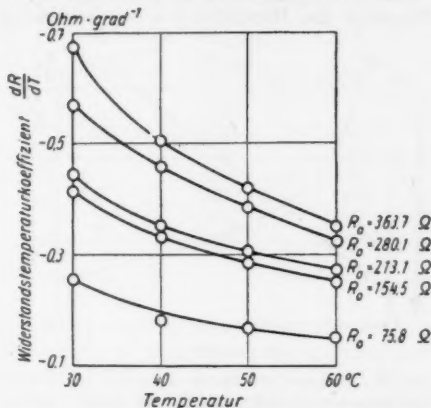


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Widerstandstemperaturkoeffizienten dR/dT der Bolometer $B_1 - B_5$ vom Quadratwiderstand R_0 (nach der Herstellung)

5. Die Temperatur

Es war naheliegend, die Zeit der natürlichen Alterung des Wismutbolometers durch Wärmebehandlung zu verkürzen⁴⁾. Zu diesem Zweck wurden die Bolometer unmittelbar nach der Herstellung in einen elektrischen Ofen gebracht. Die Temperatur im Ofen konnte mit Rücksicht auf die Kollodiumträgerfolien nicht über 120° C gesteigert werden, da andernfalls eine Zerstörung des Häutchens eintrat. Nach Beginn der Erwärmung sank sofort der Widerstand der Proben dem Temperaturkoeffizienten gemäß ab, um dann einer Sammelkristallisation entsprechend wieder anzusteigen. Die nach Ende der 24stün-

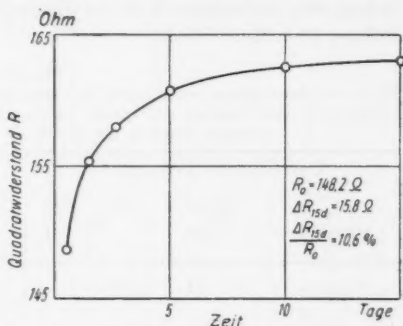


Abb. 5. Natürliche Alterungskurve eines Wismutbolometers (Quadratwiderstand nach der Herstellung $R_0 = 148,2 \Omega$; 15 d: nach 15 Tagen)

³⁾ M. Meissner, Z. angew. Physik 4, 59 (1952).

digen Temperung⁹⁾ nun noch zu verzeichnende Widerstandszunahme erwies sich als wesentlich geringer als die eines ungetemperten Bolometers, wenn der Vorgang jeweils auf den gleichen Zeitraum bezogen wird.

In der Tabelle 1 sind bei den ungetemperten Bolometern die ersten 24 Stunden nach der Herstellung unberücksichtigt gelassen worden, weil durch die

Temperung dieselbe Wartezeit bis zum Gebrauch eintritt.

Eine Erhöhung der Temperungszeit über 24 Stunden bringt praktisch keine Vorteile mit sich. Aus den natürlichen Alterungskurven ist ersichtlich, daß nach ungefähr drei Tagen die Widerstandszunahme nur noch einige Prozent beträgt. Versuche mit Bolometern, deren Temperungszeit 60 Stunden währte, ergaben, daß die restliche Widerstandszunahme ebenfalls noch 2–5% betrug.

Die nach der Temperung noch erfolgende Widerstandszunahme zeigt einen ähnlichen

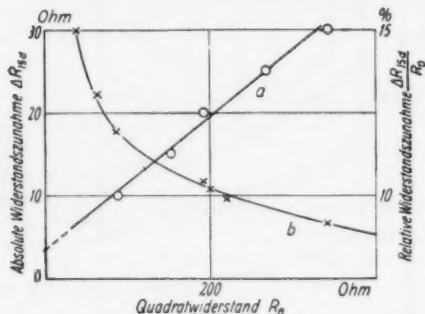


Abb. 6. Absolute (a) und prozentuale (b) Widerstandszunahme $\Delta R = R_{15d} - R_0$ bzw. $\Delta R/R_0 = (R_{15d} - R_0)/R_0$ ungetemperten Wismutbolometer in Abhängigkeit von R_0 (Anfangswiderstand)*)

Verlauf wie die des ungetemperten Bolometers.

Bezieht man die während der Temperung hervorgerufene Widerstandszunahme prozentual auf R_0 und vergleicht die erhaltenen Werte mit der in dem gleichen Zeitraum erfolgten Widerstandsänderung eines ungetemperten Bolometers, so ergeben sich für die getemperten Bolometer ungefähr um den Faktor 10 höhere Werte.

Tabelle 1

Widerstandszunahme getempert und ungetempert Bolometer (bei den ungetemperten Bolometern sind hierbei die ersten 24 Stunden nach der Herstellung unberücksichtigt gelassen worden, um gleich alte Bolometer zu vergleichen⁹⁾)

Ungetemperte Bolometer			24 Stunden getemperte Bolometer		
R_{1d} [Ohm]	R_{15d} [Ohm]	$\frac{R_{15d} - R_{1d}}{R_{1d}}$ [%]	$R_{1d, \tau}$ [Ohm]	$R_{1d, \tau + 14d}$ [Ohm]	$\frac{R_{1d, \tau + 14d} - R_{1d, \tau}}{R_{1d, \tau}}$ [%]
79	84,6	7,1	79,6	83,1	4,4
			130	135,5	4,2
155,1	163,5	5,4	181	188	3,9
			182	188,8	3,7
196,1	206,7	5,4	195	202,8	4,0
			321	330,7	3,0
352,2	371,4	5,4	327	339	3,7
			725	746	2,9

⁹⁾ Der Widerstand nach dieser Zeit wird mit $R_{1d, \tau}$ bezeichnet (1 d bedeutet 1 Tag, T: Temperung). $R_{1d, \tau + 14d}$ bedeutet, daß der Widerstand 14 Tage nach der einstündigen Temperung bestimmt wurde.

*) R_{15d} : Widerstand nach 15 Tagen.

Tabelle 2
Widerstandszunahme getempert und ungetempert Bolometer in den ersten 24 Stunden
(1 d: 1 Tag)

Ungetemperte Bolometer			Getemperte Bolometer		
R_0 [Ohm]	R_{1d} [Ohm]	$\frac{R_{1d} - R_0}{R_0}$ [%]	R_0 [Ohm]	$R_{1d, \tau}$ [Ohm]	$\frac{R_{1d, \tau} - R_0}{R_0}$ [%]
64	68,5	7,0	72	123	71
74,4	79,0	6,2	96	161	68
84	88,2	5,0	102	163	60
96	100,2	4,4	103	134	30
148	155,1	4,8	126	168	33
175	182,5	4,3	128	185	45
188	196,1	4,3	170	210,5	24
270	280,8	4,0			
339	352,2	3,9			

Da des öfteren beobachtet wurde, daß beim Tempern durch Abheben der Trägerfolie von der Kupferzuleitungselektrode Kontaktschwierigkeiten auftraten (starkes Ansteigen der Widerstandswerte), ist das unbedampfte Trägerhäutchen auf den Elektroden ein bis zwei Stunden lang vorgetempert worden. Durch Verwendung einer wärmeunempfindlicheren Trägerschicht (z. B. Aluminiumoxyd) ließe sich die Temperungstemperatur erhöhen und damit unter Umständen eine Verkürzung der Temperungszeit erzielen.

6. Der Temperaturkoeffizient des getemperten Bolometers

Von den nach obigem Verfahren getemperten Wismutbolometern wurde, wie oben (unter 2.) beschrieben, der differentielle Temperaturkoeffizient β untersucht und dabei festgestellt, daß bei den getemperten Bolometern der absolute Betrag von β etwas höher als bei den ungetemperten liegt (s. Abb. 2 u. 7). Diese Zunahme kann nur von einer Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten dR/dT herrühren. Damit wirkt sich die Wärmebehandlung außer auf die Stabilität auch günstig auf die Empfindlichkeit des Bolometers aus, da ja diese, wie aus der Formel für die Leistungsfähigkeit des Bolometers hervorgeht, proportional zu β bzw. dR/dT ist¹⁰⁾.

$$A = \beta \cdot \text{const.} \sqrt{\frac{1}{\epsilon_{\text{min}}^3} \cdot \frac{F \cdot T_a \cdot R}{W_k}} \quad (3)$$

¹⁰⁾ Formel (47) bei G. C. Mönch u. Mitarb., s. a. a. O.

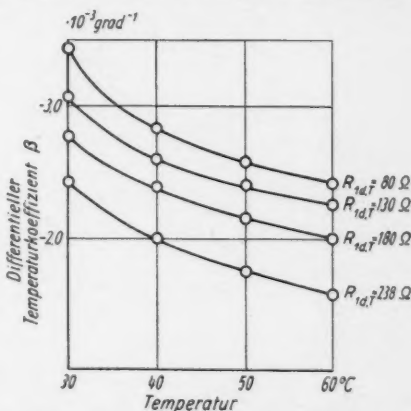


Abb. 7. Differentieller Temperaturkoeffizient β getempert Bolometer (die angegebenen Widerstände wurden am Ende der Temperung gemessen)

Hierbei bedeuten:

Δ : Leistungsfähigkeit, ε_{\min} : Störausschlag, F : Bolometerfläche, T_a : Übertemperatur, R : Widerstand des Bolometers, \overline{W}_k : Wärmekapazität des Bolometers.

Setzt man den Störausschlag ε_{\min} proportional dem Widerstandsrauschen (Nyquist-Formel)¹¹⁾

$$\varepsilon_{\min} \sim \sqrt{4 k T R \Delta \nu} \quad (4)$$

— dabei bedeuten: k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur und $\Delta \nu$ die Breite des zur Wirkung kommenden Frequenzbandes — so bleibt bei sonst konstanten Parametern der Widerstand nur noch in β erhalten, unter der Wurzel hebt er sich heraus. Da $\beta = (1/R) \cdot dR/dT$ ist, ergibt sich somit die Leistungsfähigkeit Δ proportional $1/R$.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und Leitung der Ausführung möchte ich Herrn Prof. Dr. G. C. Mönch vielmals danken. Des weiteren gebührt mein Dank Herrn Dipl.-Phys. O. Böttger für wertvolle Hinweise.

¹¹⁾ H. Nyquist, Physic. Rev. **32**, 110 (1928).

Halle (Saale), II. Physikalisches Institut der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1954.

bei

B
fangs
dama
gezog
Modu

In
das I
Korre
dies
word
zu be
im H

B
malen
eine
Schw
zeugt
Bolox

1)
fänger
arbeit
schaft
Unive
2)
fänger
O. B
(1953
3)
S. 192

Untersuchungen am Wismutbolometer bei rechteckig und sinusförmig modulierter Bestrahlung¹⁾

Von H. Reimann

Mit 16 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Bei den früheren Untersuchungen am Wismutbolometer²⁾ war die Empfangsfläche mit Rechteckimpulsen beleuchtet worden. Zur Auswertung wurden damals die theoretischen Ableitungen für sinusförmige Modulation herangezogen. Es soll nun untersucht werden, inwieweit sich die Unterschiede der Modulationsart auf die Ergebnisse auswirken.

A. Fragestellung

In einer früheren Arbeit²⁾ waren die bei sinusförmiger Modulation des auf das Bolometer fallenden Lichtes geltenden theoretischen Beziehungen ohne Korrektur auch für rechteckförmige Modulation angewendet worden. Da dies nur eine Näherung sein kann, ist in der vorliegenden Arbeit versucht worden, einmal die Unterschiede bei verschiedenen Modulationen experimentell zu bestimmen. Die dabei benutzten Bolometer bestanden wieder aus dünnen im Hochvakuum auf Kollodiumhäutchen aufgedampften Wismutschichten.

B. Meßanordnung

1. Meßvorrichtung

Bei den Wechsellichtmessungen befand sich das Bolometer in einer normalen Brückenschaltung³⁾. Als Spannungsquelle diente ein Generator, der eine als Trägerfrequenz benutzte Schwingung von etwa 1100 Hz erzeugte. Die durch Bestrahlung des Bolometers eintretenden Spannungs-

¹⁾ 5. Mitteilung über Strahlungsempfänger. Teilergebnisse aus einer Diplomarbeit der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

²⁾ 3. Mitteilung über Strahlungsempfänger, G. C. Mönch, G. Wichert u. O. Böttger, Ann. Physik (6) 12, 183 (1953).

³⁾ G. C. Mönch u. Mitarb., a. a. O. S. 192.

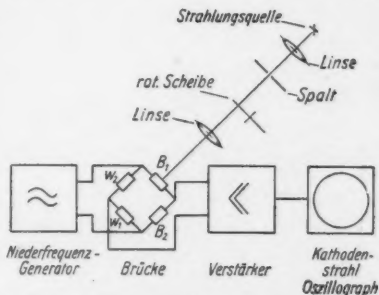


Abb. 1. Blockschaltbild der Meßvorrichtung

schwankungen am mittleren Brückenweig wurden verstärkt und mit einem Kathodenstrahloszillographen gemessen (Abb. 1).

2. Wechsellichterzeugung

Bei den Messungen wurde zum Vergleich sowohl rechteck- als auch sinusförmig moduliertes Licht benutzt. Die Erzeugung rechteckförmiger Modulation erfolgte durch eine Scheibe mit kreisringsektorförmigen Ausschnitten, die den Strahlengang einer Lampe hinter einem Spalt unterbrach. Das Tastverhältnis betrug immer 1:1. Die sinusförmige Modulation wurde auf drei verschiedene Arten hergestellt.

a) Rotierende Scheibe

Sinusförmige Lichtmodulation entsteht nach dem von G. C. Mönch angegebenen Verfahren dadurch, daß eine mit kreisringsektorförmigen Ausschnitten versehene Scheibe eine Blende mit sinusförmigen Begrenzungen periodisch abdeckt und freigibt⁴⁾ (Abb. 2).

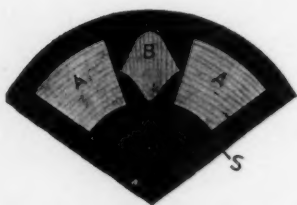


Abb. 2. Festsiehende Blende B und Ausschnitte A der rotierenden Scheibe S für sinusförmige Modulation

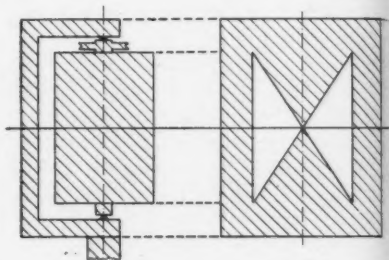


Abb. 3. Drehflügel und Vorsatzblende (nach Kofink⁵⁾)

b) Lichtmühle

Sinusförmig moduliertes Licht läßt sich nach Kofink⁵⁾ auch durch Rotation einer rechteckigen Platte um ihre Mittelachse hinter einer entsprechend gestalteten Blende herstellen, die mit parallelem Licht beleuchtet wird (Abb. 3).

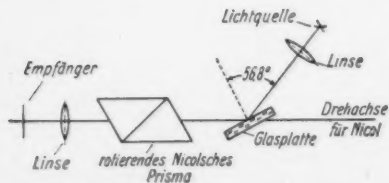


Abb. 4. Anordnung zur Lichtmodulation durch ein rotierendes Nicol'sches Prisma

c) Rotierendes Nicol'sches Prisma

Als dritte Art der Erzeugung sinusförmig modulierten Lichtes kam folgendes Verfahren zur Anwendung:

⁴⁾ G. C. Mönch, Optik 10, 365 (1953).

⁵⁾ W. Kofink, Das Licht 14, 108 (1944); G. C. Mönch, Optik 10, 370 (1953).

Paralleles Licht fällt unter dem Brewsterschen Winkel auf eine Glasplatte und wird damit linear polarisiert. Als Analysator dient ein Nicolches Prisma großer Öffnung⁶⁾. Durch Rotation des Prismas entstehen dann sinusquadratförmige Intensitätsschwankungen⁷⁾ (Intensitätsmodulation).

Diese Art der sinusförmigen Wechsellichterzeugung (Abb. 4) kann allerdings nur bei verhältnismäßig großen Lichtintensitäten zur Anwendung kommen. Durch Reflexion an der Platte und durch Absorption des Nicol-schen Prismas muß ein über 50% betragender Lichtverlust in Kauf genommen werden.

Beim letztgenannten Verfahren wird die Helligkeit über der gesamten konstant bleibenden Fläche moduliert (Intensitätsmodulation), während sich bei den zwei vorhergehenden Verfahren, bei denen mit periodisch abgedeckten Blenden gearbeitet wird, die auf das Bolometer fallende Energie durch Modulation der Flächengröße verändert.

3. Meßverfahren

Gemessen wurde nach dem in einer früheren Veröffentlichung²⁾ dargestellten Trägerfrequenzverfahren bei verschiedenen Modulationsarten jeweils die Wechsellichtfrequenzabhängigkeit der Temperaturschwankungsamplitude $\Theta(\omega)$ für verschiedene Drucke. Die Werte für $\Theta(\omega)$ sind dann prozentual auf die bei Gleichlichtbestrahlung gemessene Amplitude bezogen.

Der Verlauf der Temperaturschwankungsamplitude ist photographisch als Kathodenstrahlbild zur Auswertung festgehalten worden.¹⁾

C. Meßergebnisse

Die Kurven der Abb. 5–11 stellen das Verhalten des ungeschwärzten Bolometers B II R in bezug auf Rechteck- und Sinusmodulation für sieben verschiedene Drucke dar. Die Maße des Bolometers B II R finden sich in der Bildunterschrift.

Zu den Kurven ist zu bemerken, daß bei Benutzung von sinusförmiger Flächen- und Intensitätsmodulation keine wesentlichen Unterschiede auftraten. Die Streuung der Meßpunkte für die drei Sinusmodulationsarten liegt innerhalb der Fehlergrenze des Meßverfahrens. Diese wird im wesentlichen bestimmt durch die Auswertbarkeit des Oszillogrammes und die Höhe des Störpegels.

Der Amplitudenwert für $\nu = 0$ (Gleichlichtbestrahlung) hatte immer den gleichen Betrag für alle Modulationsarten. Hinsichtlich der Wechsellichtfrequenz- und Druckabhängigkeit der Temperaturschwankungsamplitude zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf, wie er schon früher²⁾ gemessen worden ist. Die Formel

$$\Theta(\omega) = \frac{2Q}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} \cos[(2n-1)\omega t - \varphi_{2n-1}]}{(2n-1) \sqrt{W_V^2 + [(2n-1)\omega W_K]^2}} \quad (4)$$

⁶⁾ Die Länge der größten Rhomboederkante betrug 30 mm.

⁷⁾ G. C. Mönch, Optik 10, 573 (1953).

gibt den Verlauf der Temperaturschwankungsamplitude des Bolometers bei Bestrahlung mit Rechteckimpulsen der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ an. Für die Bestrahlung mit Licht sinusförmigen Intensitätsverlaufes geht diese über in

$$\Theta(\omega) = \frac{Q}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{W_V^2 + \omega^2 W_K^2}}, \quad (5)$$

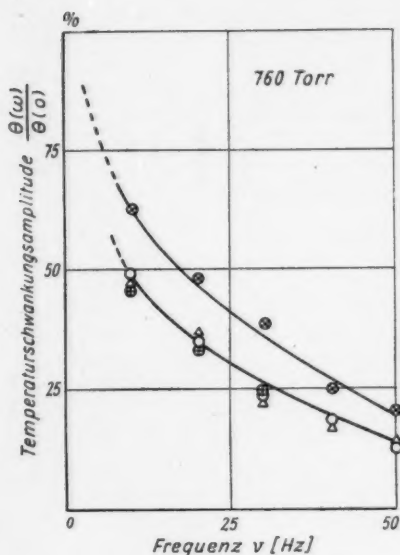


Abb. 5.

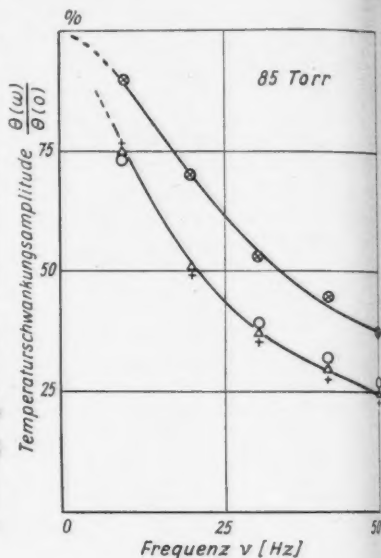


Abb. 6.

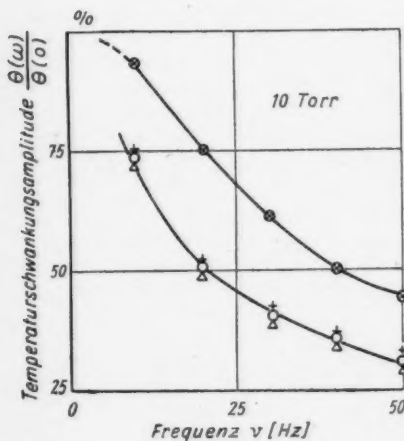


Abb. 7.

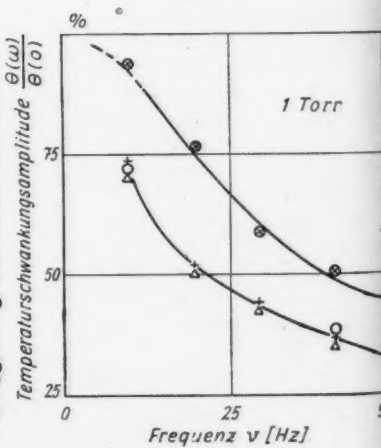


Abb. 8.

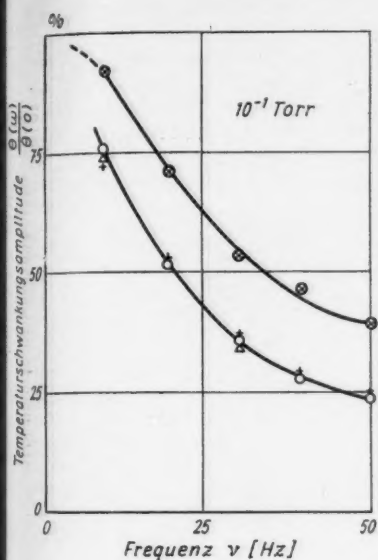


Abb. 9.

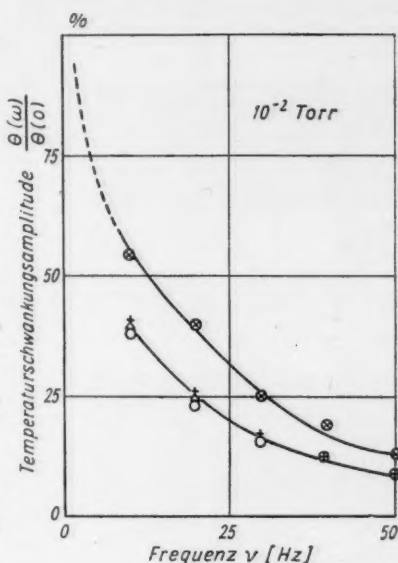


Abb. 10.

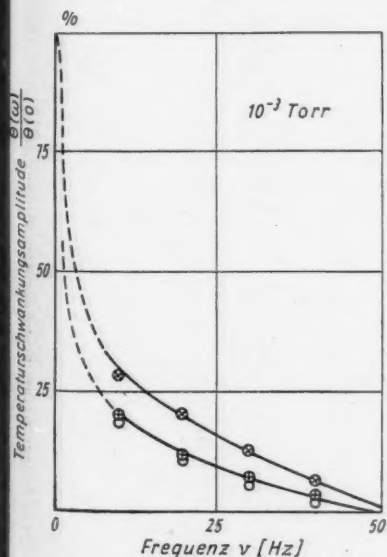


Abb. 11.

Abb. 5–11. Abhängigkeit der relativen Temperaturschwankungsamplitude $\Theta(\omega)/\Theta(0)$ von der rechteckig und sinusförmig modulierten Wechsellichtfrequenz $\nu = \omega/2\pi$ bei konstanter Übertemperatur $T_u = 4^\circ \text{C}$ für das ungeschwärzte Bolometer B II R. Bolometerfläche: $0,4 \text{ cm} \times 0,4 \text{ cm}$, Widerstand: 160Ω , Dicke der Trägerfolie $80 \text{ m}\mu$. \times : rechteckförmige Modulation; bei sinusförmiger Modulation, Δ : für rotierende Blende, $+$: für Drehflügel und \circ : für Nicol

wobei Q die eingestrahelte Energie, \bar{W}_V den Wärmeverluststrom und \bar{W}_K die Wärmekapazität des Bolometers bedeuten⁸⁾. Um die theoretische Differenz der Temperaturschwankungsamplitude bei Rechteck- und Sinusmodulation zu er-



Abb. 12. Verlauf der Temperaturschwankungsamplitude bei Rechteckmodulation 10 Hz und 10 Torr von dem ungeschwärzten Bolometer B VI R (Konstruktionsdaten s. Unterschrift zu Abb. 16)

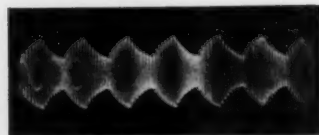


Abb. 13. Verlauf der Temperaturschwankungsamplitude bei Rechteckmodulation 70 Hz und 10 Torr von dem ungeschwärzten Bolometer B VI R (Konstruktionsdaten s. Unterschrift zu Abb. 16)



Abb. 14. Verlauf der Temperaturschwankungsamplitude bei Sinusmodulation 10 Hz und 10 Torr von dem ungeschwärzten Bolometer B VI R (Konstruktionsdaten s. Unterschrift zu Abb. 16)

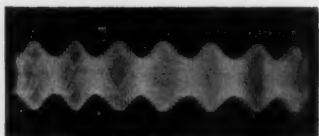


Abb. 15. Verlauf der Temperaturschwankungsamplitude bei Sinusmodulation 70 Hz und 10 Torr von dem ungeschwärzten Bolometer B VI R (Konstruktionsdaten s. Unterschrift zu Abb. 16)

rechnen, wurden in Formel (4) die einzelnen Glieder für $n = 1, 2, 3, \dots$ gebildet und diese summiert. Dabei zeigte es sich, daß die Glieder $n > 3$ vernachlässigt werden konnten.

Die für beide Fälle berechnete Temperaturschwankungsamplitude läßt folgende Aussage zu. Bei gleichem Q ist sie für die Rechteckmodulation um den Faktor 1,42 größer als für die Sinusmodulation, wenn außerdem stets die gleiche Frequenz ω gewählt wird. Wie aus den gemessenen Kurven (Abb. 5 bis 11) ersichtlich, unterscheiden sich die experimentell gemessenen Temperaturschwankungsamplituden auch um diesen theoretischen Wert. Bei Frequenzen kleiner als 15 Hz sind die Unterschiede etwas geringer.

Praktisch kann also mit Hilfe der Rechteckmodulation die zur Verfügung stehende Strahlungsenergie um die gemessenen Differenzbeträge gegenüber der Sinusmodulation besser ausgenutzt werden.

Die Abb. 12–15 zeigen den Verlauf der Temperaturschwankungsamplitude bei Rechteck- und Sinusmodulation, und zwar die unmittelbaren photographischen Aufnahmen der Leuchtschirmbilder für die Frequenzen 10 und 70 Hz.

D. Einstellzeit bei einmaliger kurzzeitiger Bestrahlung und Zeitkonstanten⁹⁾

Wird ein Bolometer mit Licht sinusförmigen Intensitätsverlaufes bestrahlt, dann kann theoretisch auf Grund der fol-

⁸⁾ M. Czerny, W. Kofink u. W. Lippert, Ann. Physik. (6) 8, 65 (1950), Formel (11), bei G. C. Mönch u. Mitarb., a. a. O., Formel (31) und (34).

⁹⁾ Die Zeitkonstante τ ist die Zeit, in der nach Ende der Bestrahlung die Meßamplitude auf den e -ten Teil abgesunken ist.

genden Beziehung¹⁰⁾

$$\tau \cdot \nu_{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \quad (6)$$

aus der Halbwertfrequenz $\nu_{\frac{1}{2}}$ die Zeitkonstante τ ermittelt werden, wobei als Halbwertfrequenz $\nu_{\frac{1}{2}}$ diejenige Wechsellichtfrequenz zu verstehen ist, bei der die Temperaturschwankungsamplitude nur 50% des Wertes zeigt, den sie für $\nu = 0$ hat.

Um die gleiche Zeitkonstante τ , die ja von der Bestrahlungsart unabhängig sein soll, auch bei Verwendung der höheren Halbwertfrequenz für Rechteckmodulation zu erhalten, muß nach obigen Ausführungen der Beziehung (6) der theoretisch ermittelte Faktor 1,42 hinzugefügt werden. Danach berechnet sich für Rechteckmodulationen die Zeitkonstante aus

$$\tau \cdot \nu_{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \cdot 1,42.$$

Experimentell wurde die Zeitkonstante τ eines Bolometers mit einmaligen, kurzzeitigen, verschieden langen Lichtimpulsen und Interpolationen der erhaltenen Amplitudenwerte auf $(1-1/e) \cdot 100$ ermittelt. Einige Ergebnisse enthält Tabelle 1.

Tabelle 1

Belichtungszeiten, Amplituden auf der Braunschen Röhre, Zeitkonstanten und Halbwertfrequenzen sowie das Produkt $\tau \cdot \nu_{\frac{1}{2}}$ daraus für Bolometer verschiedener Quadratwiderstände R und verschiedener Trägerfoliendicken d , beim Druck $p = 10$ Torr für vier verschiedene Verschlusszeiten (Dauer der Gleichlichtbestrahlung)

Bolometer	Verschlusszeit t' [sec]	Amplitude zur Zeit $t = t'$ [sec] in Prozenten der Amplitude für $t = \infty$	Zeitkonstante τ exp. bestimmt mit Lichtblitzen [msec]	Halbwertfrequenzen (Hertz) $\nu_{\frac{1}{2}}(s)$: $\nu_{\frac{1}{2}}(r)$: sinusförmige, rechteckige Modulation	$\tau \cdot \nu_{\frac{1}{2}}$, darunter in Klammern der theoretische Wert
B VII R ($R = 240 \Omega$, $d_r = 160 \text{ m}\mu$, $p = 10$ Torr)	$\frac{1}{25}$ $\frac{1}{50}$ $\frac{1}{100}$ $\frac{1}{130}$	98 87 68 62	8,5	$\nu_{\frac{1}{2}}(s) = 29$ $\nu_{\frac{1}{2}}(r) = 42$	0,252 (0,277) 0,357 (0,393)
B VIII R ($R = 160 \Omega$, $d_r = 160 \text{ m}\mu$, $p = 10$ Torr)	$\frac{1}{25}$ $\frac{1}{50}$ $\frac{1}{100}$ $\frac{1}{130}$	93 81 62 54	10	$\nu_{\frac{1}{2}}(s) = 25$ $\nu_{\frac{1}{2}}(r) = 35$	0,250 (0,277) 0,350 (0,393)
B IX R ($R = 220 \Omega$, $d_r = 80 \text{ m}\mu$, $d = 10$ Torr)	$\frac{1}{25}$ $\frac{1}{50}$ $\frac{1}{100}$ $\frac{1}{130}$	93 87 75 66	6,6	$\nu_{\frac{1}{2}}(s) = 40$ $\nu_{\frac{1}{2}}(r) = 55$	0,264 (0,277) 0,363 (0,393)

¹⁰⁾ Vgl. auch Formel (16) bei M. Czerny u. Mitarb. u. Formel (37) bei G. C. Mönch u. Mitarb.

Die durch Multiplikation mit den gemessenen Halbwertsfrequenzen für Sinus- und Rechteckmodulation errechneten experimentellen Werte für die Produkte $\tau \cdot \nu_{\frac{1}{2}}$ (sinus) und $\tau \cdot \nu_{\frac{1}{2}}$ (rechteck) zeigen Abweichungen zwischen 5 und 9% von den theoretischen Werten 0,277 (sinusförmige Modulation) und 0,393 (rechteckige Modulation).

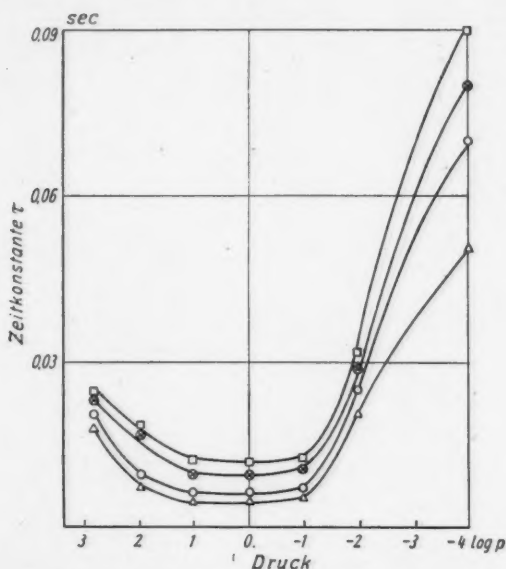


Abb. 16. Die Zeitkonstante τ der ungeschwärzten Bolometer B II R bis B VI R in Abhängigkeit vom Druck (Bolometerfläche $0,4 \times 0,4 = 0,16 \text{ cm}^2$). \times : B II R ($R = 160 \Omega$, $d_f = 80 \text{ m}\mu$); \square : B III R ($R = 155 \Omega$, $d_f = 120 \text{ m}\mu$); \circ : B V R ($R = 220 \Omega$, $d_f = 90 \text{ m}\mu$); \triangle : B VI R ($R = 380 \Omega$, $d_f = 40 \text{ m}\mu$); hierin bedeuten R : Widerstand, d_f : Dicke der Trägerfolie

Nach Sicherstellung dieses Zusammenhanges sind die Zeitkonstanten τ der benutzten Bolometer mit Hilfe obiger Beziehung aus den gemessenen Halbwertsfrequenzen errechnet und in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen (R : Widerstand, d_f : Dichte der Trägerfolie). Die Kurven enthält Abb. 16.

E. Zusammenfassung

1. Bei der Bestrahlung mit rechteck- und sinusförmig moduliertem Licht ergibt sich theoretisch ein Unterschied im Betrag der Temperaturschwankungsamplitude um den Faktor 1,42. Diesen zeigen auch die gemessenen Werte, nur bei kleinen Frequenzen ergeben sich leichte Abweichungen.

2. Verschiedene Methoden der Sinusmodulation (Flächen- und Intensitätsmodulation) ergeben keine über die Meßgenauigkeit hinausgehenden Unterschiede.

3. Die mit Hilfe von einmaligen kurzzeitigen Lichtimpulsen errechneten Werte von $\tau \cdot \nu_t$ bei Sinus- und Rechteckmodulation zeigen 5–9% Abweichung von den theoretischen Werten (vgl. Tabelle 1).

Für die Anregung zu dieser Arbeit und Leitung der Ausführung danke ich Herrn Prof. Dr. G. C. Mönch. Dank sage ich auch Herrn Dipl.-Phys. O. Böttger für viele Hinweise.

Halle (Saale), II. Physikalisches Institut der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1954.

Über Objektstreue von Phasenkontrastbildern handelsüblicher Phasenkontrastmikroskope¹⁾

Von Uwe Schmidt

Mit 14 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Im folgenden werden die Abbildungseigenschaften der handelsüblichen Phasenkontrasteinrichtungen experimentell und theoretisch für Objekte von rechteckigem Querschnitt quantitativ untersucht.

Die Arbeit schließt sich den Untersuchungen Wolters an, die für ein Phasenkontrastverfahren mit vereinfachter Beleuchtung und linearem Zernike-Streifen zeigten²⁾, wie die Objektstreue der Abbildung mit zunehmender Objektbreite abnimmt. Bei sehr breiten Objekten ist praktisch nur noch der Rand kontrastiert, während die Intensität an den übrigen Stellen des Bildes um die „Fernabintensität“, die Intensität des leeren Gesichtsfeldes, in flachen Bögen pendelt. Über den Grad der Abbildungstreue entscheidet in erster Linie der Parameter $\sigma = \frac{b \cdot \delta}{f \cdot \lambda}$ (b = Objektbreite, λ = Wellenlänge des Lichtes, δ = Breite des Zernike-Streifens, f = Objektivbrennweite).

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll es sein, die bei Wolter gemachten vereinfachenden Annahmen so abzuändern, daß sie den Verhältnissen bei den handelsüblichen Phasenkontrasteinrichtungen — Aperturblende und Zernike-Phasenplättchen ringförmig — möglichst genau entsprechen.

Als Objekte schienen zunächst scheibenförmige für die Lösung dieser Aufgabe am geeignetsten zu sein, weil diese sich der Symmetrie des gesamten optischen Systems am besten anpassen. Die theoretische Behandlung führte jedoch auf einen Integralausdruck für die Lichtamplitude in der Bildebene des Objektivs, der sich allgemein nicht bequem in geschlossener Form integrieren ließ und der im wesentlichen folgendes Aussehen hat:

$$B(x', \varphi') = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{J_1(\pi b \sqrt{\gamma'^2 + \gamma^2 - 2 \gamma' \gamma \cos(\omega' - \omega)})}{(\pi b \sqrt{\gamma'^2 + \gamma^2 - 2 \gamma' \gamma \cos(\omega' - \omega)})} e^{-2\pi i x' \gamma \cos(\varphi' - \omega)} \gamma' d\gamma d\omega.$$

$J_1 = 1$. Besselfunktion, b = Objektdurchmesser.

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit gleichen Titels vom 30. 6. 1954. Teilweise vorgetragen auf der Tagung der Nordwestdeutschen Physikalischen Gesellschaft in Goslar am 26. April 1954.

²⁾ H. Wolter, Ann. Physik 7, 33, 147 (1950), man vgl.: E. Menzel, Optik 5, 335 (1949); H. Wolter, Naturwiss. 37, 272–276 (1950); K. Schuster, Jenaer Jahrbuch 1951, S. 22.

Die Variablen in diesem Ausdruck sind Polarkoordinaten und in ihrer Bedeutung aus der nebenstehenden Skizze (Abb. 1) zu entnehmen. Eine Weiterführung der Rechnung durch Reihenentwicklung ließ kein befriedigendes Ziel erreichen, da die bekannten Reihen der Besselfunktionen für diesen Zweck zu schlecht konvergieren. In Betracht gezogene andere Näherungsverfahren schienen für eine quantitative Untersuchung nicht ausreichend zu sein.

Da sich aus diesen Gründen die Verwendung kreisförmiger Objekte als unzuweckmäßig erwies, wurden sodann streifenförmige Objekte auf ihre Eignung untersucht. Bei ihnen führte die Theorie auf Ausdrücke, die sich mit erträglichem Aufwand auswerten ließen. Doch ist auch hier die Rechnung noch sehr umfangreich. Sie wurde daher nur für einen kleinen Teil der von Wolter betrachteten σ -Werte³⁾ durchgeführt. Es wurden aus dem Bereich, der in der Praxis am meisten interessiert, drei Werte herausgegriffen: $\sigma = 0,32$; $\sigma = 0,45$; $\sigma = 0,67$, was bei dem hier benutzten Objektiv⁴⁾ Objektbreiten von 7, 10 und 14 μ entspricht.

Für das Experiment hat die Wahl rechteckiger Streifen noch den Vorteil, daß sich diese Objekte präziser als alle anderen Formen herstellen lassen. Wenn auch genau rechteckige Strukturen insbesondere in der biologischen Praxis selten vorkommen, so läßt doch deren Untersuchung die Abbildungseigenschaften des Phasenkontrastverfahrens besonders deutlich hervortreten.

Für die Ausführung des Experiments gab es zwei Möglichkeiten: Herstellung mikroskopischer Objekte und Beobachtung mit dem handelsüblichen Phasenkontrastmikroskop oder Verwendung eines Modellmikroskops bei entsprechend vergrößerten Objekten. Wegen des geringeren Aufwandes wurde der erste Weg beschritten. Die hierfür erforderlichen Mikroobjekte ließen sich nicht auf dem gewöhnlichen Wege mit Hilfe einer Teilmaschine herstellen, sondern es erwies sich, daß eine besondere Technik nötig wurde. Diese soll im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

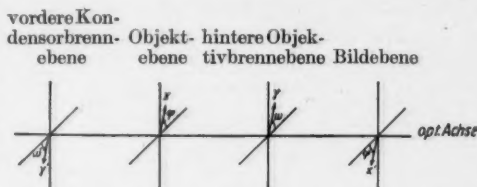


Abb. 1. Koordinatenbezeichnungen bei Berechnung von Kreisscheibenobjekten. γ, γ' = Apertur durch Wellenlänge; x, x' = Reine Aperturgrößen.

Experimenteller Teil

1. Herstellung von Mikrophasenobjekten

Die Herstellung der Objekte geschah folgendermaßen: Gewöhnliche Objektträger wurden nach einem von Wolter⁵⁾ angegebenen Rezept mit einer ganz gleichmäßig dicken Zaponlackschicht überzogen, deren optische Weg-

³⁾ Bedeutung von σ s. S. 68.

⁴⁾ Angaben S. 71.

⁵⁾ l. c., S. 52.

länge sich mit dem von Zernike⁶⁾ entwickelten Dreistrahlverfahren messen ließ. Gewöhnliche Objektträger, wie sie in der Mikroskopie Verwendung finden, sind im optischen Sinn nicht plan und machen daher eine direkte Messung der optischen Weglänge der Lackschicht unmöglich. Diese Schwierigkeit wurde durch eine Differenzmessung umgangen, indem der Objektträger einmal mit und einmal ohne Lackschicht vor den Dreifachspalt gesetzt wurde und beide dabei entstehenden Interferenzbilder zur Auswertung herangezogen wurden. Die Genauigkeit dieser Meßweise hängt — abgesehen von der grundsätzlichen Leistungsgrenze des Dreistrahlverfahrens — im wesentlichen davon ab, daß die Stellung des Objektträgers vor dem Dreifachspalt bei allen Messungen dieselbe ist. Es zeigte sich, daß die Reproduzierbarkeit der Objektträgerstellung für den verlangten Zweck vollständig ausreichte.

Die durch die Zaponlackschicht bewirkte Phasenverschiebung ist in Bogeneinheiten angegeben und liegt bei den Messungen zwischen $\varepsilon = -0,11$ und $\varepsilon = -0,85$ entsprechend $\approx \frac{1}{60} \lambda$ und $\approx \frac{1}{8} \lambda$ (Na-D-Linien). Die Meßgenauigkeit beträgt etwa $10^{-3} \lambda$ entsprechend 9 bis 0,5%.

Die Objekte wurden direkt unter dem Mikroskop aus der Zaponlackschicht mit einem Rasierklingsplitter herausgeschnitten. Der Schnitt wurde durch

Zeichenebene senkrecht zur Bewegungsrichtung

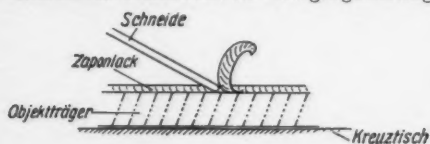


Abb. 2. Schema des Schneidvorganges

(Abb. 2). Man könnte daher vermuten, daß die so hergestellten Objekte eine ungenügende Randschärfe besäßen. Hiergegen ist jedoch zu bedenken, daß auch bei den schmalsten Objekten das Verhältnis von Querschnittshöhe zu -breite etwa 1:30 ist, also selbst bei sehr flach stehender Schneide der Rand noch als genügend scharf bezeichnet werden kann.

Störend wirkte sich dagegen die Mikrostruktur der Schneidenkante aus, die manchmal die Randform des Objektes etwas deformierte (Abb. 10).

2. Die Herstellung von Phasenkontrastaufnahmen und ihre Auswertung

Zur Auswertung gelangten Objekte mit den Phasenverschiebungen

$$\varepsilon = -0,11; \varepsilon = -0,27; \varepsilon = -0,69; \varepsilon = -0,84.$$

Bei der Herstellung von Phasenkontrastaufnahmen dieser Objekte wurde eine Phasenkontrasteinrichtung von Zeiß-Winkel verwendet. Ihre Daten sind:

⁶⁾ F. Zernike, J. Opt. Soc. Amer. 40, 326 (1950).

Apertur des Phako-Objektivs	0,250
Apertur des Zernike-Phasenringes $\left(\frac{\delta}{l}\right)^{71}$	0,025
Apertur des äußeren Ringdurchmessers	0,125
Absorption des Zernike-Phasenringes (Amplitude)	0,7.

Der Absorptionswert A des Phako-Ringes wurde experimentell ermittelt: Das von hinten beleuchtete Phako-Objektiv projizierte den Ring in die Mikrokamera. Die Auswertung dreier auf diese Weise hergestellter Aufnahmen zeigt Abb. 3. Aus ihr läßt sich unmittelbar ablesen: $A^2 = 0,5$. Die Maximaldifferenz der drei Werte A^2 beträgt $\approx 8\%$.

Die Phasenkontrastaufnahmen wurden mit dem Schnellphotometer II von Zeiß-Jena ausgewertet. Die Schwärzungen lagen bei allen Negativen zwischen 1,1 und 0,3. Es war daher möglich, in allen Fällen den Intensitätsverlauf eines jeden Bildes aus nur einer Aufnahme zu ermitteln. Die Schwärzungskurven wurden aus der Photographie einer rotierenden Stufenscheibe ermittelt. Dauer der Mikroaufnahme

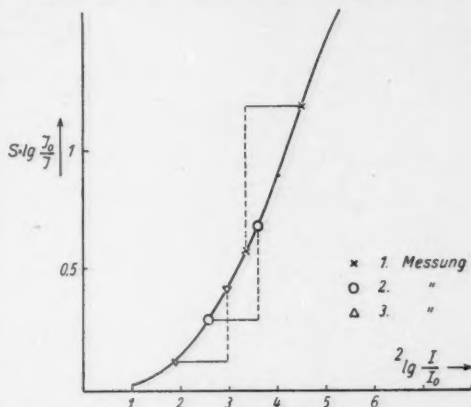


Abb. 3. Messung der Absorption A^2 des Phako-Ringes. Ausgezogene Kurve: Schwärzungskurve. Die abgegrenzten horizontalen Geraden geben die Abszissendifferenz je zweier zusammengehöriger Meßpunkte an. I = Belichtungsintensität; J = Photometerintensität.

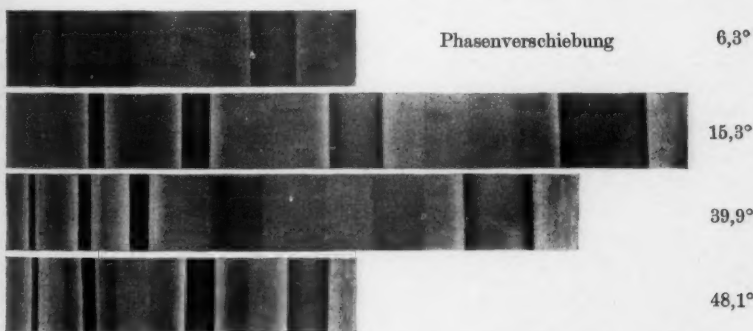


Abb. 4. Phasenobjekte unter dem Phasenkontrastmikroskop (Auswahl). Vergrößerung: 200fach. Gleichbreite Objekte untereinander. Die hier gezeigten Objekte sind in der Länge um das 15- bis 20fache verkürzt. Die Strukturen zwischen den Objekten sind durch das Zusammensetzen der photographischen Positive verursacht.

⁷¹ Im theoretischen Teil entspricht dem $\sigma = \frac{b \cdot \delta}{\lambda \cdot f}$ der Ausdruck $\frac{u_1 + u_2}{\pi}$ (Vgl. Abb. 5 und Abb. 7.)

men: 80 bis 90 Sekunden. Filmmaterial: Agfa-L-Agepe. Die Ergebnisse sind in Abb. 10 dargestellt und werden zusammen mit den nun zu behandelnden theoretischen Kurven des Intensitätsverlaufs eines Phasenkontrastbildes diskutiert werden.

Theoretischer Teil

Die Berechnung des Bildes geht vom Fourier-Integraltheorem aus. In der hinteren Brennebene des Objektivs erzeugt das Objekt ein Fraunhofer-sches Beugungsspektrum. Mit den Bezeichnungen der Abb. 5 lautet die Fraunhofer-Kirchhoffsche Formel, wenn wir zunächst nur einen Punkt $P(\alpha, \beta)$ als Lichtquelle aus der Kondensorringblende herausgreifen:

$$E(\gamma, \zeta) = \int_{-G/2}^{+G/2} \int_{-F/2}^{+F/2} O(x, y) e^{-2\pi i (x(\alpha-\gamma) + y(\beta-\zeta))} dy dx. \quad (1)$$

$F/2$, $G/2$ sind die Begrenzungen des Objektfeldes.

Dabei ist $O(x, y)$ die komplexe Objektfunktion, die also die komplexe Amplitude (Phase und reelle Amplitude) des Lichtes nach dem Durchtritt durch die Objektebene angibt.

vordere Kondensorbrennebene Objektbrennebene hintere Objektbrennebene Bildenebene

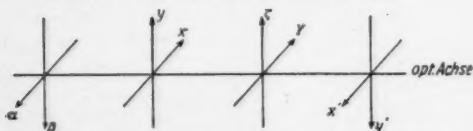


Abb. 5. Koordinatenbezeichnungen bei Berechnung von Streifenobjekten. $\alpha, \beta, \gamma, \zeta$ = Apertur durch Wellenlänge. x, y, x', y' = Reine Aperturgrößen

Zum analytischen Ausdruck für den Verlauf der Amplitude in der Bildebene des Objektivs gelangt man folgendermaßen (ähnlich Zernike⁸⁾): Werden von der Objektivlinse alle Strahlen erfaßt, die von einem durch paralleles Licht beleuchteten Punkt der Objektebene ausgehen, so

erhält der geometrisch optisch definierte Bildpunkt genau die vom Ausgangspunkt ausgestrahlte Energie; denn die optische Weglänge ist für alle Strahlen die gleiche, und eine Auslöschung durch Interferenz findet zwischen ihnen im Bildpunkt nicht statt. Ein Objekt wird also nur dann getreu abgebildet, wenn in der hinteren Brennebene des Objektivs alle Spektren zur Ausbildung gelangen können und sich in der Bildebene zum Bild überlagern. Mathematisch bedeutet dieses, daß die Fouriertransformierte zu $E(\gamma, \zeta)$ der gesuchte analytische Ausdruck ist:

$$B_2(x', y') = \iint_{-\infty}^{+\infty} E(\gamma, \zeta) e^{2\pi i (x'(\alpha-\gamma) + y'(\beta-\zeta))} d\gamma d\zeta.$$

Denn bei Integration über das gesamte Spektrum ist B_2 nach dem Fourier-Theorem im Maßstab der Objektivvergrößerung $\frac{x'}{x}$ gleich $O(x, y)$.

Ein anderer mathematischer Ausdruck kommt nicht in Frage, da die Fourier-Zerlegung eindeutig ist.

⁸⁾ F. Zernike, Physica 9, 687 (1942).

Wird $E(\gamma, \zeta)$ durch einen Eingriff $Q(\gamma, \zeta)$ in der hinteren Brennebene zu $Q \cdot E$ abgeändert, so damit auch B_z zu:

$$B_z(x', y') = \int_{-\infty}^{+\infty} Q(\gamma, \zeta) \cdot E(\gamma, \zeta) e^{2\pi i \{x'(\alpha - \gamma) + y'(\beta - \zeta)\}} d\gamma d\zeta. \quad (2)$$

Dieser Ausdruck wird von y' unabhängig, wenn man die Objektfeldbegrenzung als unendlich groß annimmt und außerdem verlangt, daß die Objektstreifen unendlich lang sind:

$$O(x, y) = \text{const} \quad O(x, y) = \begin{cases} 1 & x < -b/2 \\ B & -b/2 < x < +b/2, \\ 1 & +b/2 < x \end{cases} \quad B = e^{i\pi} \quad b = \text{Objektbreite.}$$

für $x = \text{const}$ für $y = \text{const}$

$O(x, y)$ ist also eine eindimensionale Funktion: $O(x, y) = O(x)$. Entsprechend sind dann auch E und B_z eindimensional. Analytisch läßt sich das folgendermaßen einsehen:

Die Integration über y in (1) liefert bei Berücksichtigung der besonderen Form von $O(x, y)$:

$$E(\gamma, \zeta) = \frac{\int_{-G/2}^{+G/2} O(x) e^{-2\pi i x(\alpha - \gamma)} dx \cdot F \frac{\sin(\pi F(\beta - \zeta))}{\pi F(\beta - \zeta)}}{= E(\gamma) \quad = E(\zeta)}$$

und weiter

$$B_z(x', y') = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\gamma) e^{2\pi i x'(\alpha - \gamma)} \cdot E(\zeta) e^{2\pi i y'(\beta - \zeta)} \cdot Q(\gamma, \zeta) d\gamma d\zeta$$

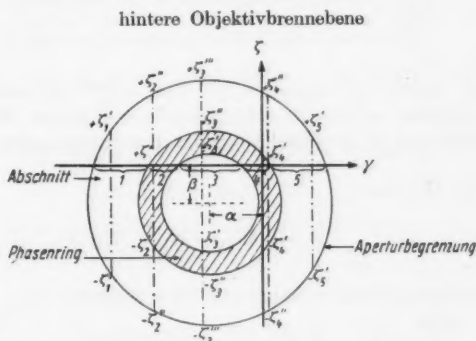


Abb. 6. Integrationsgrenzen in der ζ -Richtung⁹⁾

⁹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Alle Größen γ' und ζ sind in Abb. 6 und Abb. 7 mit einem * zu versehen.

und nach Substitution $\alpha - \gamma = \gamma^*$; $\beta - \zeta = \zeta^*$:

$$B_z(x', y') = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} E(\gamma^*) e^{2\pi i \gamma^* x'} \cdot E(\zeta^*) e^{2\pi i \zeta^* y'} \cdot Q(\gamma^*, \zeta^*) d\gamma^* d\zeta^*. \quad (2a)$$

Um dieses Integral auswerten zu können, teilen wir die Abszisse in fünf Abschnitte ein, wie sie in Abb. 6 eingezeichnet sind. Wir integrieren z. B. im fünften Abschnitt an der Stelle γ_5^* zunächst zwischen $-\zeta_5^{**}$ und $+\zeta_5^{**}$ und erhalten mit der Substitution $\pi F \zeta^* = t$ und bei Beachtung von

$$\lim_{t_0 \rightarrow \infty} \int_{-t_0}^{+t_0} \frac{\sin t}{t} dt = \pi:$$

$$\lim_{F \rightarrow \infty} \int_{-\zeta_5^{**}}^{+\zeta_5^{**}} E(\zeta^*) e^{2\pi i y' \zeta^*} Q(\gamma_5^*, \zeta^*) d\zeta^* = Q(\gamma_5^*, 0).$$

Dieser Wert ergibt sich unabhängig von der Lage des Punktes γ_5^* in Abschnitt 5. Ebenso liefern die Integrale in Abschnitt 1 bis 4 zwischen den Grenzen $-\zeta_{1,2,3,4}^{**}$ und $+\zeta_{1,2,3,4}^{**}$ den Wert $Q(\gamma_{1,2,3,4}^*, 0)$, während die Integrale

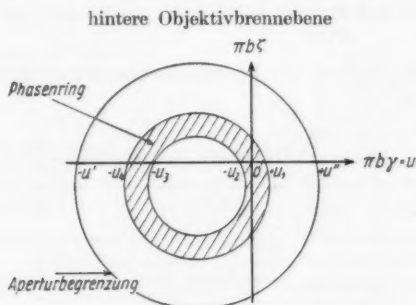


Abb. 7. Integrationsgrenzen in der γ -Richtung. Für die Integrale in (4) mit der Variablen $\pi G \gamma = s$ ist in der Zeichnung s_i für u_i zu setzen⁹⁾

zwischen $\pm \zeta_4^{**}$ und $\pm \zeta_4^{***}$ sowie $\pm \zeta_4^{***}$ und $\pm \zeta_4^{****}$ verschwinden. Ebenso liefert die Integration außerhalb der Aperturbegrenzung keinen Beitrag.

Das bedeutet, daß bei der nachfolgenden Integration über γ^* $Q(\gamma^*, \zeta^*) = Q(\gamma^*, 0)$ ist.

Daraus folgt für (2a):

$$B_z(x', y') = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\gamma^*) e^{2\pi i x' \gamma^*} Q(\gamma^*, 0) d\gamma^* = B_z(x'). \quad (3)$$

Die Berechnung von $B_z(x')$ verläuft nun entsprechend:

$$E(\gamma^*) = \int_{-G/2}^{+G/2} O(x) e^{-2\pi i x \gamma^*} d\gamma^* = G \frac{\sin(\pi G \gamma)}{\pi G \gamma} + (B-1) b \frac{\sin(\pi b \gamma^*)}{\pi b \gamma^*}$$

$$B_z(x') = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\gamma^*) \cdot Q(\gamma^*, 0) e^{2\pi i x' \gamma^*} d\gamma^*.$$

Dabei ist

(2a)

$$Q(\gamma^*, O) = \begin{cases} iA & \text{im Phasenring,} \\ 0 & \text{außerhalb der Aperturbegrenzung,} \\ 1 & \text{im Restgebiet.} \end{cases}$$

ünf Ab-
t. B. im
s und
ng von

Einsetzen von $E(\gamma^*)$ ergibt mit den Substitutionen $\pi b \gamma^* = u$, $\pi G \gamma^* = s$,
 $\frac{2x'}{b} = v$ und $\frac{2x'}{G} = w$; sowie den in Abb. 7 bezeichneten Grenzen:

$$\begin{aligned} B_i(v, w) = & \underbrace{\frac{1}{\pi} \int_{-s_1}^{+s_1} \frac{\sin s}{s} e^{iws} ds}_{\text{I}} + (B-1) \underbrace{\frac{1}{\pi} \int_{-u_1}^{+u_1} \frac{\sin u}{u} e^{ivu} du}_{\text{II}} \\ & + (iA-1) \underbrace{\frac{1}{\pi} \int_{-s_3}^{+s_3} \frac{\sin s}{s} e^{iws} ds}_{\text{III}} + (B-1)(iA-1) \underbrace{\frac{1}{\pi} \int_{-u_3}^{+u_3} \frac{\sin u}{u} e^{ivu} du}_{\text{IV}} \quad (4) \\ & + (iA-1) \underbrace{\frac{1}{\pi} \int_{-s_1}^{+s_1} \frac{\sin s}{s} e^{iws} ds}_{\text{V}} + (B-1)(iA-1) \underbrace{\frac{1}{\pi} \int_{-u_3}^{+u_3} \frac{\sin u}{u} e^{ivu} du}_{\text{VI}}. \end{aligned}$$

in Ab-
en den
integrale

Zur Abkürzung soll gesetzt werden:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{u_i} \frac{\sin u}{u} e^{ivu} du = \Pi(u_i, v) + i \Gamma(u_i, v) = \Sigma(u_i, v)$$

$$\Pi(u_i, v) = \frac{1}{2\pi} \{ \text{Si}(u_i(v+1)) - \text{Si}(u_i(v-1)) \}; \quad \text{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt,$$

$$\Gamma(u_i, v) = \frac{1}{2\pi} \{ \hat{\text{Ci}}(u_i(v+1)) - \hat{\text{Ci}}(u_i(v-1)) \}; \quad \hat{\text{Ci}}(x) = \int_0^x \frac{1 - \cos t}{t} dt$$

Ebenso

γ^*) =

Mit diesen Abkürzungen liefern die einzelnen Integrale in (4):

$$\text{I} = 1 \quad \text{im } \lim G \rightarrow \infty,$$

$$\text{II} = \frac{1}{2} (B-1) (\Sigma(u_1', v) - \Sigma(-u_1', v))$$

$$\text{III} = 0 \quad \text{im } \lim G \rightarrow \infty$$

$$\text{IV} = \frac{1}{2} (B-1) (iA-1) (\Sigma(-u_3, v) - \Sigma(-u_4, v))$$

$$\text{V} = (iA-1) \quad \text{im } \lim G \rightarrow \infty$$

$$\text{VI} = \frac{1}{2} (B-1) (iA-1) (\Sigma(u_1, v) - \Sigma(-u_2, v)).$$

γ^*)

*

Weiter gilt:

$$\Pi(u_i, v) = -\Pi(-u_i, v); \quad \Gamma(u_i, v) = +\Gamma(-u_i, v).$$

Mit den weiteren Abkürzungen

$$R = \Pi(u_1, v) + \Pi(u_2, v) - \Pi(u_3, v) + \Pi(u_4, v), \quad U = \Pi(u'', v) + \Pi(u', v) \\ T = \Gamma(u_1, v) - \Gamma(u_2, v) + \Gamma(u_3, v) - \Gamma(u_4, v) \quad L = \Gamma(u'', v) - \Gamma(u', v)$$

erhält man dann für $B_z(v)$ durch Summation der Einzelintegrale I bis VI:

$$\lim_{G \rightarrow \infty} B_z(v, w) = B_z(v) = iA + \frac{1}{2}(B-1)(U + iT) \\ + \frac{1}{2}(B-1)(iA-1)(R + iT). \quad (5)$$

Trennung nach Real- und Imaginärteil:

$$B_z = -\frac{1}{2}\{bR + aT - (\cos \varepsilon - 1)U + \sin \varepsilon L\} \\ + \frac{1}{2}i\{aR - bT + 2A + \sin \varepsilon U + (\cos \varepsilon - 1)L\}, \\ a = A(\cos \varepsilon - 1) - \sin \varepsilon, \quad b = (\cos \varepsilon - 1) + A \sin \varepsilon.$$

Um das Bild in seiner endgültigen Gestalt zu bekommen, ist nun noch zu berücksichtigen, daß sich die als Lichtquelle wirkende Kondensorringblende aus einzelnen Lichtquellpunkten P_i zusammensetzt. Die von diesen ausgehenden Lichtbündel schwingen inkohärent zueinander. Es überlagern sich also nicht die Bildamplituden B_z , sondern die Intensitäten $I = |B_z|^2$, und man erhält in der Bildebene des Objektes die Intensitätsverteilung:

$$J = \iint_{\text{Ringblende}} |B_z|^2 d\alpha d\beta. \quad (6)$$

Der Ausdruck (5) für B_z macht eine allgemeine Integration über α, β in (6) unmöglich. Diese soll daher näherungsweise durch eine Summation ersetzt werden. Physikalisch bedeutet dieses, daß die Kondensorringblende durch eine endliche Zahl von einzelnen Lichtquellpunkten P_i ersetzt wird und daß über die von den einzelnen P_i bewirkten Bilder in der Bildebene des Objektes gemittelt wird.

Die Unterschiede gegenüber der strengen Rechnung gehen in der Strichdicke der gezeichneten Kurven (Abb. 11) unter. Das geht daraus hervor, daß eine Erhöhung der Zahl der Quellpunkte P_i keine wesentliche Änderung des Bildes mehr bewirkte. Die Annahme, daß das Objektfeld unendliche Ausdehnung hat, diente zunächst nur zur Vereinfachung der Rechnung, ist aber auch in der Praxis mit völlig ausreichender Genauigkeit realisiert.

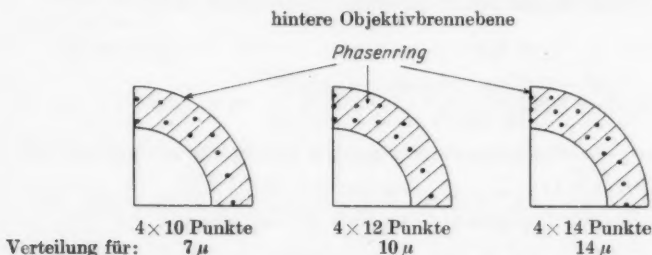


Abb. 8. Verteilung der Lichtquellpunkte P_i . (Es sind nur die Spektren 0. Ordnung durch die Punkte angedeutet)

Bei der Wahl von Lage und Zahl der Lichtpunkte P_i wurde so vorgegangen, daß sich die von ihnen hervorgerufenen Bilder $|B_z|^2$ genügend wenig voneinander unterscheiden und alle wesentlichen Bildtypen wiedergaben. Wie die Abb. 8 deutlich machen soll, ist dieser Unterschied durch die jeweilige Lage des Phasenringes zu den einzelnen Spektren bedingt. Aus Symmetriegründen braucht dabei nur ein Viertelringgebiet betrachtet zu werden.

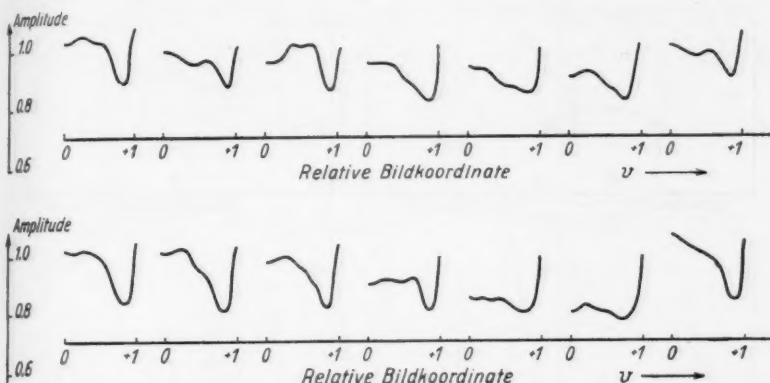


Abb. 9. Amplitudenverlauf der Einzelkurven B_z für $b = 14 \mu$; $\varepsilon = -0,11$. Die Kurven sind jeweils nur von der Bildmitte bis zum rechten Bildrand gezeichnet. „1“ = Fernabamplitude

Um einen Überblick über die Verteilung der Intensitätswerte der Einzelkurven $|B_z|^2$ zu geben, sind in Abb. 9 deren Amplituden für $b = 14 \mu$ und $\varepsilon = -0,11$ dargestellt. Sie verteilen sich annähernd gleichmäßig über den ganzen in Frage kommenden Intensitätsbereich. Bei einer Objektbreite von 10μ und 14μ ist die Ausdehnung der Spektren in der hinteren Brennebene des Objektes kleiner als bei $b = 7 \mu$. Daher muß hier die Anzahl der Lichtquellenpunkte P_i vergrößert werden, um die Unterschiede der einzelnen Bildkurven genügend klein zu halten. Die P_i sind unregelmäßig verteilt, vertreten daher auch verschieden große Teile der Kondensorringfläche. Bei der Summation der Einzelkurven war daher jede von ihnen mit einem der prozentualen Größe dieser Teilgebiete entsprechenden Gewichtungsfaktor zu versehen.

Ergebnisse und Folgerungen

Das Ergebnis der Rechnung ist neben dem des Experiments auf Abb. 11 dargestellt. Mit „1“ ist jeweils die Intensität bezeichnet, die das Gesichtsfeld ohne Anwesenheit eines Objektes zeigt.

Für die theoretischen Kurven wurden genau die Phasenverschiebungen angesetzt, die an den Objekten mit dem Dreistrahlverfahren gemessen worden waren und daher auch tatsächlich den experimentellen Kurven zugrunde lagen. Die Objektbreiten wurden der Einfachheit halber für die theoretischen Kurven bei allen vier Phasenverschiebungen in gleicher Weise angesetzt, während bei

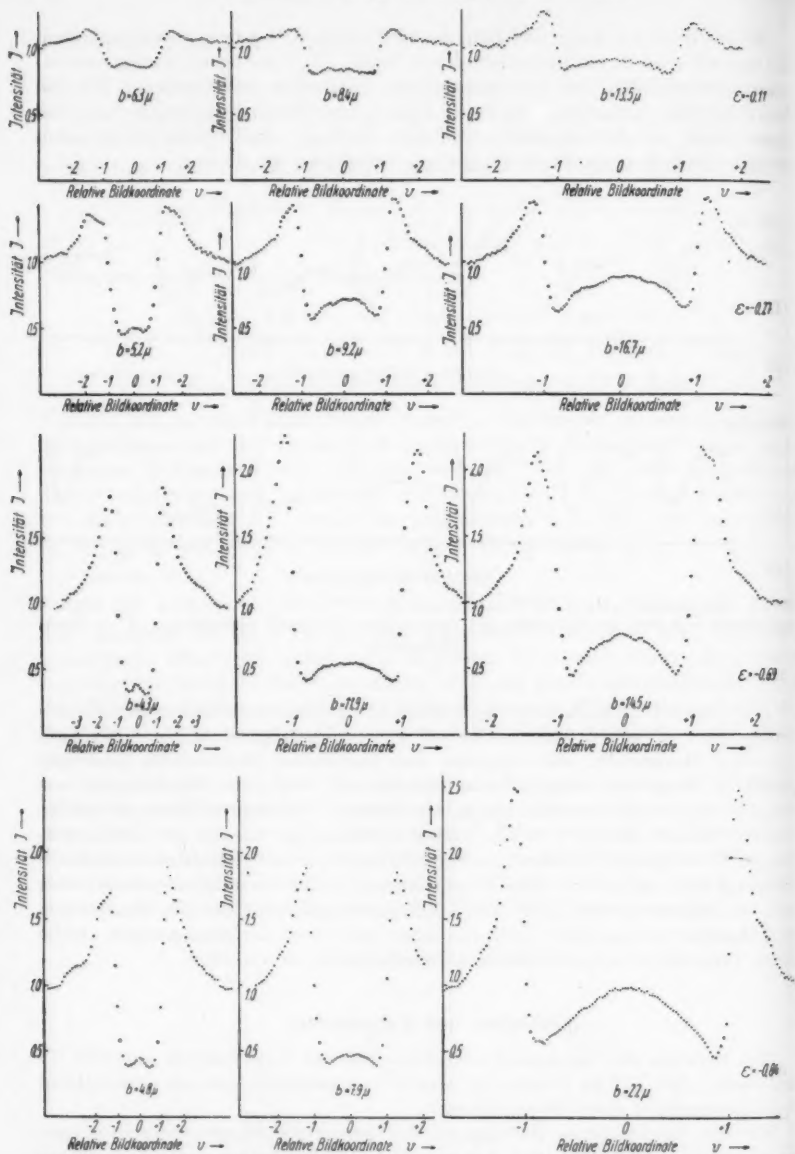


Abb. 10. Experimentelle Kurven. Abszisse: v -Richtung der Bildebenen des Mikroskopobjektivs ($v = \frac{2x'}{b}$); Ordinate: Intensität (Einheit = „Fernabintensität“). Phasenverschiebung im Bogenmaß, entsprechend $-6,3^\circ$; $-15,1^\circ$; $-39,9^\circ$; $-48,1^\circ$

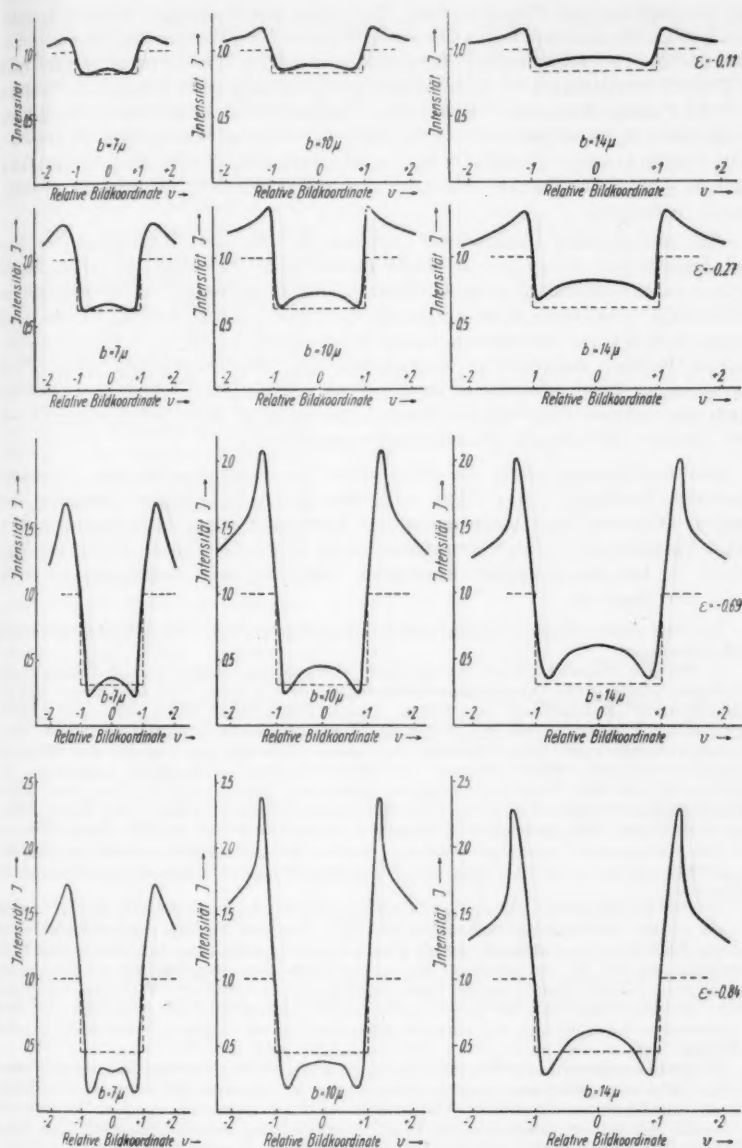


Abb. 11. Theoretische Kurven. Abszisse und Ordinate wie in Abb. 10. Strichelung: „Strenge Zernike-Verfahren“. Beim Vergleich mit den Bildern der Abb. 10 ist zu beachten, daß die Objektbreiten meist nicht genau übereinstimmen.

der Herstellung der Objekte dieses Ziel nicht genau erreicht werden konnte. Die Intensitätsmaxima liegen durchweg bei denselben Werten und an der richtigen Stelle. Die vorhandenen Abweichungen haben ihre Ursache naturgemäß z. T. im Experiment, z. T. aber auch in der Rechnung: Bei jedem Bild wurden 2×16 Punkte berechnet. Es ist klar, daß mit ihnen nicht immer die genaue Höhe der vor allem bei $\varepsilon = -0,69$ und $\varepsilon = -0,84$ sehr schmalen Maxima erfaßt werden konnte. Doch ist diese Unsicherheit nicht größer als 0,05 Einheiten oder $\approx \pm 3\%$. Die Punkte selbst wurden auf etwa 0,5% der Fernabintensität genau berechnet.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen Theorie und Experiment ist nur bei dem Objekt $b = 7 \mu$, $\varepsilon = -0,84$ zu erkennen, bei dem die theoretische Kurve in der Bildmitte einen leichten Schlenker aufweist, der im experimentellen Bilde praktisch nicht vorhanden ist. Die Ursache hierfür dürfte darin liegen, daß bei der Berechnung monochromatisches Licht ($\zeta = 0,55 \mu$) vorausgesetzt wurde, während im Experiment eine Niedervoltlampe ohne Filter Verwendung fand. Die Benutzung polychromatischen Lichtes hat natürlich noch eine weitere Glättung der Kurven zur Folge, so daß auch die letzten von der Theorie geforderten Einzelheiten verschwinden.

Die Strichelung stellt die Bildformen bei dem idealisierten, „strengen Zernike-Verfahren“ dar. Der z. T. erhebliche Unterschied geht bei den breiten Objekten fast vollkommen auf Rechnung des „Nicht-strengen-Zernike-Verfahrens“ — also Benutzung eines Zernike-Phasenringes endlicher Breite —, bei den schmaler werdenden Objekten auch wachsend auf Rechnung der Apertur.

Für drei weitere mögliche Fehlerquellen soll gezeigt werden, daß sie in die Auswertung nicht eingingen:

1. Bei den Phasenobjekten mit größeren Werten von ε treten in der Bildebene des Objektivs relativ große Intensitätsschwankungen auf, die beim Photographieren und der nachfolgenden Entwicklung des Filmes unter Umständen einen Eberhard-Effekt verursachen könnten. Daß dieser unsere Messungen nicht beeinflusste, wurde durch Photographieren einer Intensitätsstufe bekannter Differenz auf den für die Mikroaufnahmen verwandten Film bewiesen. In Abb. 12 ist eine solche Stufe dargestellt. Sie wurde nach Art der Fettfleckphotometrie gewonnen, indem eine von vorn und hinten gleichmäßig beleuchtete Schirmkante in die Kamera projiziert wurde. Aus dieser Photometerkurve kann mit ausreichender Sicherheit die Nichtexistenz des Eberhard-Effektes bei den vorliegenden Versuchen abgelesen werden. Bei der Ordinate wurde der Maßstab so gewählt, daß die Einheit etwa der Fernabintensität der Phasenkontrastaufnahmen entspricht.

2. Die Rechnung nimmt eine gleichmäßig ausgeleuchtete Aperturblende an. In der Praxis ist das natürlich nie vollständig der Fall. Um den Einfluß einer solchen fehlerhaften Justierung zu studieren, wurde eine zusätzliche Aufnahme bei relativ einseitiger Ausleuchtung der Blende gemacht. Sie ergab jedoch keine wesentlichen Abweichungen. Die Symmetrie der Blende macht diese Erscheinung verständlich: Wird die eine Ringhälfte überbeleuchtet und die andere entsprechend unterbeleuchtet, so gleicht sich diese Unsymmetrie deswegen aus, weil einander gegenüber liegende Lichtquellpunkte die gleichen Bildfehler erzeugen.

3. Demgegenüber ist die Scharfeinstellung des Objektivs sehr sorgfältig vorzunehmen. Bei der benutzten Optik genügte eine Dejustierung des Objektes um weniger als 0,01 mm, um eine im Okular nicht sichtbare Unschärfe bei der Photometrie deutlich hervortreten zu lassen. Sie äußert sich vor allem in einer Aufspaltung der Maxima (Abb. 13). Diese Fehlerquelle kann jedoch leicht durch Probeaufnahmen vermieden werden.

Vergleicht man nun die hier gefundenen Kurven mit den von Wolter berechneten, so zeigt sich, daß auch hier im wesentlichen wieder der Para-

meter $\sigma = \frac{b \cdot \delta}{\lambda \cdot f}$ über die Abbildungsstreue entscheidet. Drei kleinere Unterschiede sind allerdings vorhanden: Erstens sind die Objektkanten nicht mehr senkrecht sondern abgeschrägt. Der Grund hierfür ist die Mitberücksichtigung der Apertur in der vorliegenden Rechnung. Diese sorgt dafür, daß die Maxima sich nicht mehr genau an der Objektkante befinden, sondern mehr oder weniger weit nach außen verschoben sind. Zweitens wachsen die Maxima bei $\sigma = 0,5$ nicht merklich an. Ursache hierfür ist die oben besprochene Mittelung (S. 76). Schließlich läßt sich noch aus den Kurven für $\sigma = 1,5$ (33μ) und $\sigma = 2,5$ (56μ) (Abb. 14) entnehmen, daß die Intensität im Bildinneren nicht über die Fernabintensität hinausgeht. Daß bei Woltereine andere Absorption des Zernike-Phasenplättchens angenommen wurde, spielt in diesem Zusammenhange keine Rolle¹⁰⁾.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß zwischen den von mir gefundenen Kurven und denen der eben erwähnten Arbeit nur geringe Unterschiede bestehen. Die handelsüblichen

Phasenkontrasteinrichtungen geben allerdings wohl ein klein wenig objekttrueere Abbildungen als die einfache Theorie erwarten ließ. Doch ist auch bei dem hier untersuchten Phasenkontrastverfahren eine quantitative Beurteilung von Aufnahmen nur unter besonderen Umständen möglich. Man würde dazu Modellaufnahmen (oder -berechnungen) der wichtigsten Objektformen benötigen.

Eine Abbildungsverbesserung ist nur durch Verkleinerung der Ringbreite möglich. Freilich wird das Bild dann dunkler. Doch zeigten Versuche im Kieler Institut, daß man bei Benutzung wirklich starker Lichtquellen (z. B.

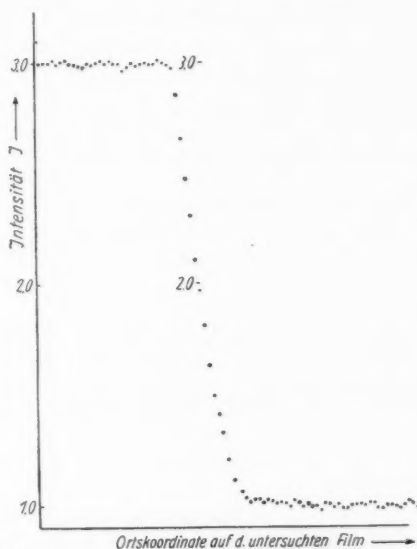


Abb. 12. Modellaufnahme einer Intensitätsstufe zur Prüfung des Eberhard-Effektes. Ordinatenmaßstab wie Abb. 10 und 11. Punktabstand in Abszissenrichtung wie in Abb. 10 entsprechend $0,29 \mu$ Objektbreite. Die gesamte Abszissenlänge entspricht 1 mm auf dem Film

¹⁰⁾ In einer kürzlich im Jenaer Jahrbuch 1953 erschienenen Arbeit wird von Beyer als Grenze einer exakten Abbildung $\sigma \leq 0,3$ (S. 187) und einer annähernd exakten Abbildung $\sigma \leq 1$ (S. 208) angegeben, wobei für die Objekte eine Phasenverschiebung von $\varepsilon = -0,42$ angenommen wird. Dabei ist in der Praxis jedoch zu beachten, daß sich gerade bei sehr kleinen Objekten die Abbildung durch die begrenzte Apertur des Mikroskops wieder verschlechtert. Ein Vergleich zwischen Beyers und meinen Kurven ist nicht ohne Vorbehalt möglich, da er bei der Berechnung scheibenförmiger Objekte statt des Zernike-Phasenringes ein Phasenplättchen von annähernd Kreisgestalt voraussetzt und im Experiment qualitativ arbeitet.

Hg-Hochdrucklampen, Elektronenblitz) noch durchaus auf den dritten Teil der Ringbreite gehen kann, gegenüber den zur Zeit handelsüblichen Einrichtungen.

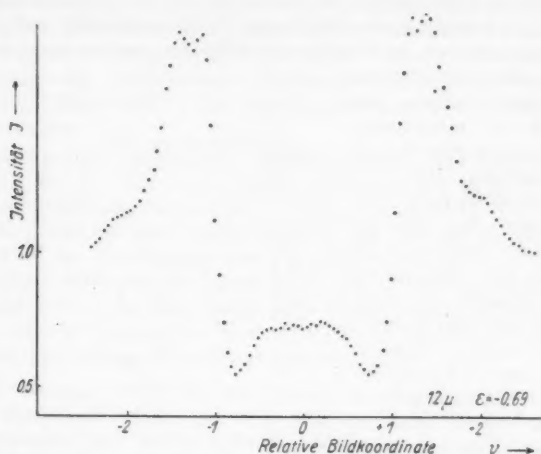


Abb. 13. Intensitätsverlauf bei unscharfer Einstellung des Objektivs. Objektbreite $b = 12 \mu$. Phasenverschiebung $\varepsilon = -0,69$

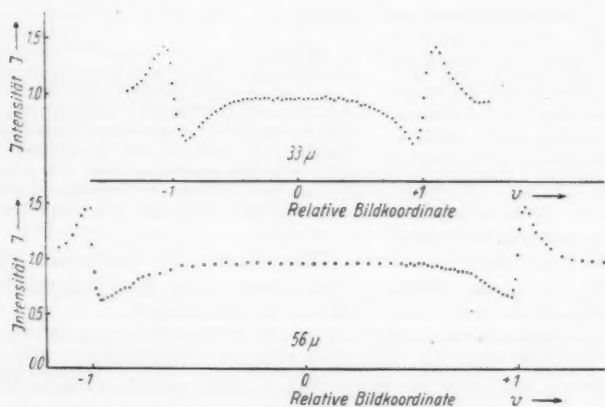


Abb. 14. Photometerkurven breiter Objekte: Breite $b = 33 \mu$ und 56μ . Phasenverschiebung $\varepsilon = -0,27$ (-15°). Bedeutung von Abszisse und Ordinate wie in Abb. 10 u. 11

Zusammenfassung

Die Bildverfälschungen handelsüblicher Phasenkontrastmikroskope mit Ringapertur endlicher Breite (0,025) wurden für verschieden breite künstlich hergestellte und genau vermessene streifenförmige Phasenobjekte gemessen

(Phasenverschiebung $6,3^\circ$; $15,3^\circ$; $39,9^\circ$; $48,1^\circ$; ermittelt nach dem Drei-strahlverfahren von Zernike). Die Photometerkurven stimmen mit dem aus der Theorie berechneten Intensitätsverlauf überein. Mögliche Fehlerquellen, insbesondere Eberhardeffekt, wurden untersucht und ausgeschaltet. Der Zernike-Phasenring hatte eine Absorption von 50% und eine Phasenverschiebung von 90° . Die Bildverfälschungen ähneln sehr den von Wolter in Ann. Physik 7, 33 (1950) für Punktbeleuchtung mitgeteilten. Wie dort entscheidet auch hier im wesentlichen der Parameter $\sigma = \frac{b \cdot \delta}{\lambda \cdot f}$ (b = Objektbreite, λ = Wellenlänge, b = Breite des Ringes, f = Objektivbrennweite) über die Abbildungsgüte. Leichte Abweichungen zeigen sich darin, daß für $\sigma = 0,5$ die Höhe der Intensitätsmaxima fast konstant ist und die Intensität im Bildinnern bei breiten Objekten nicht über die „Fernabintensität“ hinausgeht.

Abbildungsverbesserung erfordert Verminderung der Ringbreite, die bei Verwendung starker Lichtquellen (z. B. Hg-Höchstdrucklampe, Elektronenblitz) auf mindestens ein Drittel gegenüber den zur Zeit gebräuchlichen Phasenkontrasteinrichtungen verringert werden kann.

Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. Lochte-Holtgreven möchte ich an dieser Stelle für sein freundliches Interesse und die Unterstützung der Arbeit danken. Herrn Dozent Dr. Wolter, der die Arbeit anregte, danke ich für fördernde Diskussionen und seine stete Hilfsbereitschaft.

Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Dezember 1954.

Thermokraftmessungen an Kupferoxydul im Existenzgebiet¹⁾

Von H. Schilling

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Thermokraft des Kupferoxyduls wird im Existenzgebiet bei Temperaturen zwischen 500°C und 1025°C und Sauerstoffdrucken zwischen 100 Torr und $4 \cdot 10^{-5}$ Torr gemessen. Im gesamten untersuchten Gebiet erweist sich das Kupferoxydul als Defektleiter. Frühere Messungen, die die Existenz eines überschuleitenden Kupferoxyduls ergeben hatten, werden bestätigt, doch wird nachgewiesen, daß es sich dabei um Übergangsformen handelt. Bei konstantem Druck nimmt die Thermokraft des Kupferoxyduls mit fallender Temperatur zu, was auf eine Verminderung des Sauerstoffstellengehaltes der Proben mit fallender Temperatur schließen läßt. Bei konstanter Temperatur bleibt die Thermokraft als Funktion des Sauerstoffdruckes für Drucke zwischen 100 Torr und $1 \cdot 10^{-3}$ Torr im wesentlichen konstant, zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ Torr und $1 \cdot 10^{-4}$ Torr nimmt sie zu und wird für Drucke kleiner als $1 \cdot 10^{-4}$ Torr schließlich wieder kleiner. Diese letzte Abnahme wird auf die Entstehung von Überschußelektronen zurückgeführt. Aus den Maxima der Thermokraftkurven, die in Abhängigkeit von der Temperatur für konstante Sauerstoffdrucke gemessen wurden, wird auf die Lage der Existenzgrenze $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ geschlossen. Diese deckt sich nicht mit der aus der Nernstischen Gleichung²⁾ berechneten Existenzgrenze, wohl aber mit der von Hauffe³⁾ aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen. Es wird gezeigt, daß die angegebenen Thermokraftmessungen mit den Wagnerschen Leitfähigkeitsmessungen⁴⁾ quantitativ und mit den Böttgerschen⁵⁾ qualitativ übereinstimmen.

Einführung

Das Kupferoxydul ist wegen seiner großen technischen Bedeutung als Gleichrichter seit Jahrzehnten Gegenstand eingehender Untersuchungen. Viele dieser Untersuchungen dienten der Aufklärung des Leitungsmechanismus.

¹⁾ Auszug aus einer Dissertation, die bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main eingereicht wurde.

²⁾ W. Nernst, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Klasse (1906).

³⁾ K. Hauffe, Briefliche Mitteilung.

⁴⁾ H. Dünwald u. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **22**, 212 (1933).

⁵⁾ O. Böttger, Ann. Physik (6) **10**, 232 (1952).

wie z. B. die Arbeiten von Mönch⁶⁾, Schottky und Waibel⁷⁾, Feldman⁸⁾, Dünwald und Wagner⁴⁾, sowie eine Gemeinschaftsarbeit der Mönchschen Schule⁹⁾.

Bei ihren Untersuchungen über die Abhängigkeit der Hallspannung von der Temperatur hatten Schottky und Waibel⁷⁾ festgestellt, daß die Hallkonstante in der Gegend von 500° C ihr Vorzeichen wechselt und zwar so, daß das Kupferoxydul unterhalb dieser Temperatur ein Defektleiter ist, oberhalb dagegen ein Überschußleiter. Bei einer Wiederholung der Schottky-Waibelschen Messungen konnte Feldman⁸⁾ jedoch keine Überschußleitung feststellen.

Zur Aufklärung dieser Diskrepanz stellten wir im Rahmen einer früheren Arbeit Untersuchungen über die Thermokraft des Kupferoxyduls bei hohen Temperaturen an (Müser und Schilling¹⁰⁾). Der Leitungsmechanismus eines Halbleiters läßt sich nämlich sowohl durch Halleffektmessungen wie auch durch Thermokraftmessungen aufklären, da die Aussagen beider Meßmethoden äquivalent sind. — Diese Untersuchungen ergaben, daß das Kupferoxydul tatsächlich defektleitend und bei geeigneter Behandlung auch überschußeitend sein kann. Eine kurz nach diesen Messungen erschienene Arbeit von Böttger⁵⁾ über Leitfähigkeitsmessungen an Kupferoxydul ergab jedoch keinen Anhaltspunkt für eine solche Überschußleitung.

Bei den früheren eigenen Messungen¹⁰⁾ waren die Bedingungen, unter denen sich eine Überschußleitung des Kupferoxyduls ergab, sehr kritisch und schwer einzuhalten. Um sie genauer festzulegen, wurde in der vorliegenden Arbeit mit bedeutend erweiterter Apparatur die Thermokraft des Kupferoxyduls im Existenzgebiet gemessen.

Kupferoxydul, Cu_2O , ist nur bei gewissen Temperaturen T und Sauerstoffdrücken p beständig. Werden diese Werte (p, T) nach unten oder oben überschritten, so zerfällt das Cu_2O zu Kupfer, bzw. es oxydiert zu Kupferoxyd. Die Grenzen des Existenzgebietes des Kupferoxyduls lassen sich aus der Nernstschen Gleichung²⁾ berechnen:

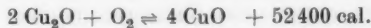
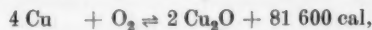
$$\log p = -\frac{Q}{4,57} \cdot \frac{1}{T} + 1,75 \log T + 2,8.$$

Dabei bedeutet: p Dissoziationsdruck in at

T Absolute Temperatur

Q Dissoziationswärme in geal.

Eine Darstellung des Existenzgebietes des Kupferoxyduls, wie es sich aus der Nernstschen Gleichung ergibt, findet sich bei Böttger⁵⁾. Die Dissoziationswärmen Q sind dabei einer Untersuchung von Biltz¹¹⁾ entnommen, nämlich



⁶⁾ G. Mönch, Ann. Physik (5) **26**, 481 (1936).

⁷⁾ W. Schottky u. F. Waibel, Physik. Z. **34**, 858 (1933); **36**, 912 (1935).

⁸⁾ W. Feldman, Physic. Rev. **64**, 113 (1943).

⁹⁾ Über die Halbleitereigenschaften des Kupferoxyduls, Ann. Physik (6) **10**, 201 (1952).

¹⁰⁾ H. Müser u. H. Schilling, Z. Naturforsch. **7a**, 211 (1952).

¹¹⁾ W. Biltz, Z. physik. Chem. **67**, 561 (1909).

Bei den vorliegenden Messungen wurde die Thermokraft des Kupferoxyduls bei Sauerstoffdrucken zwischen $4 \cdot 10^{-5}$ Torr und 100 Torr und Temperaturen zwischen 500°C und 1025°C gemessen, um Vergleiche mit den Böttger-schen⁶⁾ und Dünwald-Wagnerschen⁴⁾ Arbeiten ziehen zu können. Außerdem verlaufen bei diesen Drucken und Temperaturen die Oxydationen und Gleichgewichtseinstellungen noch in relativer kurzer Zeit.

Auf Grund früherer Messungen¹⁰⁾ war zu erwarten, daß sich bei tiefen Drucken der Übergang von der Defektleitung zur Überschußleitung vollziehen würde und es sei an dieser Stelle schon vermerkt, daß sich bei der Oxydation des Kupfers zu Kupferoxydul in der Tat für alle Sauerstoffdrücke $p < 10^{-3}$ Torr überschußleitende Proben ergaben. Diese waren jedoch nicht beständig, sondern wechselten nach einiger Zeit bei festgehaltenem p und T ihren Leitungscharakter und wurden zu Defektleitern.

Versuchsanordnung

In Abb. 1 ist die benutzte Apparatur im Prinzip dargestellt. Ihr Kernstück ist ein evakuierbares und elektrisch beheizbares Quarzrohr Q von etwa

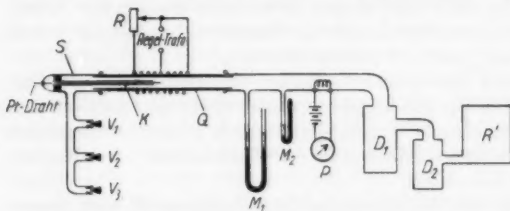


Abb. 1. Schematische Darstellung der Apparatur

30 mm Innendurchmesser mit Quarzschliffen an beiden Enden. Das Quarzrohr trägt eine mittellange Heizwicklung aus Chromnickelband, die aus einem Regeltransformator gespeist wird; vor der einen Wicklungshälfte liegt ein Regel-

widerstand R , der den Strom in dieser Wicklung zu schwächen gestattet, so daß im Ofen ein Temperaturgefälle entsteht.

Vom linken Ende her werden die Proben in den Ofen eingeführt. Die Haltevorrichtung für die Proben besteht im wesentlichen aus einem Hülssenschliff S , in den vier lange Quarzkapillaren K eingebaut sind, die bis in die Mitte des Ofens reichen. (In Abb. 1 ist der Übersichtlichkeit halber nur eine eingezeichnet.) In diesen Kapillaren befinden sich zwei Pt-Drähte und zwei PtRh-Drähte; je zwei dieser Drähte sind zu einem Thermoelement verschweißt, an denen die Proben befestigt werden. Am Schliffende sind die vier Drähte vakuumdicht nach außen geführt.

Die Messung der Ofentemperatur und des Temperaturgefälles wurde mit Hilfe der beiden oben erwähnten Thermoelemente und eines elektrischen Kompensationsgerätes vorgenommen; die Genauigkeit der Messung betrug $\pm 2^\circ\text{C}$.

Die an der Probe auftretenden Thermospannungen U wurden mit der gleichen Anordnung gemessen, und zwar wurden dazu die beiden Platindrähte der Thermoelemente als Spannungssonden benutzt.

Das Temperaturgefälle längs der Probe sollte aus Gründen einer hohen Meßgenauigkeit groß sein, aus chemischen Gründen jedoch möglichst klein. Nach einigen Vorversuchen wurde als Kompromiß mit einem Temperaturgefälle von 15 bis $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ gearbeitet.

Die Thermokraft $e = U/AT$ ließ sich nur mit einer Genauigkeit von 15% bestimmen, da die Temperaturdifferenz ΔT der Probenenden nur auf $\pm 3^\circ \text{C}$ gemessen werden konnte.

Der zu den Thermokraftmessungen erforderliche konstante Sauerstoffdruck wurde durch Verwendung strömenden Gases erreicht. Als oxydierendes Gas wurde Luft verwandt und der konstante Druck durch Strömungsgleichgewicht zwischen einer Pumpe und einem Drosselventil erzeugt. — Um das Druckintervall von 100 Torr O_2 bis $4 \cdot 10^{-5}$ Torr O_2 lückenlos zu überstreichen, wurden drei Nadelventile $V_1 \dots V_3$, eine rotierende Ölpumpe R' und zwei Oldiffusionspumpen D_1 und D_2 benutzt.

Zu Druckmessungen in dem genannten Intervall standen drei Instrumente mit kontinuierlicher Anzeige zur Verfügung: Von 100 Torr bis 10 Torr O_2 ein Quecksilbergefülltes U-Manometer M_1 , von 10 Torr bis 0,2 Torr O_2 ein abgekürztes Manometer M_2 und von 0,01 Torr bis $4 \cdot 10^{-5}$ Torr O_2 ein Pirani-Manometer eigener Bauart. — Um eine Diffusion von Quecksilberdampf in die Apparatur zu verhindern, waren die Quecksilberschenkel der beiden erstgenannten Manometer mit Apiezonöl überschichtet.

An den Druckwerten, welche die oben beschriebenen Manometer liefern, sind noch Korrekturen anzubringen. Da die Meßstelle nicht am Ort der Probe ist, muß der infolge der Strömung auftretende Druckunterschied zwischen Ofen und Manometer berücksichtigt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Apparatur ist jedoch so gering, daß lediglich ein Fehler $< 1\%$ entsteht, und dieser kann vernachlässigt werden. — Als zweites ist bei tiefen Drucken der Knudsen-Effekt zu berücksichtigen, denn im Ofen herrscht eine höhere Temperatur als im Pirani-Manometer, wodurch letzteres einen zu kleinen Druck anzeigt. Da im vorliegenden Fall der Korrekturfaktor erhebliche Werte annahm (z. B. 1,85 bei Ofentemperaturen von 1000°C), wurden alle Druckmessungen im Knudsengebiet korrigiert.

Als Ausgangsmaterial für die Proben diente CCC-Kupfer, das zu Folien von 15μ Dicke ausgewalzt wurde. Diese Folien wurden in einem elektrischen Ofen kurz geglüht, wobei Kohlendioxyd in den Ofen eingeleitet wurde, um die Oxydation des Kupfers zu verhüten. Nach dieser Prozedur wurden die Folien in verdünnter Salzsäure angeätzt und schließlich mit destilliertem Wasser gut abgespült. Aus diesen Folien wurden dann Stücke im Einheitsformat von $5 \times 12 \text{ mm}^2$ herausgeschnitten; sie wurden an den Thermoelementen durch Umschlagen der Enden befestigt, wodurch sich die Probenfläche auf $5 \times 10 \text{ mm}^2$ reduziert. Dann wurden die Proben in den kalten Ofen gebracht, die Anlage auf bestes Hochvakuum (etwa $1 \cdot 10^{-6}$ Torr O_2) ausgepumpt und der Ofen rasch auf 950°C aufgeheizt. Die Kupferprobe befindet sich damit außerhalb des Existenzgebietes des Kupferoxyduls. Erhöht man dann den Sauerstoffdruck auf etwa 10 Torr, so vollzieht sich in weniger als einer Minute die Oxydation des Kupfers zu Kupferoxydul. Besteht außerdem im Ofen ein Temperaturgradient, so kann man den Ablauf der Oxydation durch Messung der Thermokraft verfolgen: Diese steigt von etwa $20 \mu \text{V}/^\circ \text{C}$ (Kupfer-Platin) auf etwa $500 \mu \text{V}/^\circ \text{C}$ (Kupferoxydul-Platin). Von diesem Punkt im Existenzgebiet ($p = 10$ Torr O_2 und $T = 950^\circ \text{C}$) kann nun durch Änderung von p und T jeder gewünschte Punkt im Existenzgebiet und außerhalb desselben erreicht und die Thermokraft des Kupferoxyduls unter diesen Bedingungen gemessen werden.

Durchführung der Messungen und ihre Ergebnisse

Zunächst wurde eine Reihe von Messungen ausgeführt, bei denen während der Oxydation des Kupfers zu Kupferoxydul die Thermokraft e in Abhängigkeit von der Zeit t verfolgt wurde. Es ergaben sich die gleichen Resultate wie bei den früheren Untersuchungen¹⁰⁾, so daß auf die dortigen typischen Kurven verwiesen werden kann. Bei allen Sauerstoffdrücken größer als etwa $1 \cdot 10^{-1}$ Torr verläuft die Thermokraftkurve $e(t)$ ausschließlich im Defektleitungsgebiet, bei kleineren Drücken beobachtet man gelegentliches Absinken in das Gebiet der Überschußleitung, und für Drucke kleiner als $1 \cdot 10^{-2}$ Torr ist das Auftreten eines überschußleitenden Zustandes die Regel. Es verharrt jedoch keine Probe beständig in diesem Zustand, sondern nach einigen Stunden wird der defektleitende Zustand in jedem Falle wieder erreicht, und zwar mit einem Betrage der Thermokraft von etwa 500 bis 700 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

Der überschußleitende Zustand ist von um so längerer Lebensdauer je tiefer der Sauerstoffdruck p ist (z. B. 30 Minuten bei $4 \cdot 10^{-3}$ Torr und 980°C und 60 Minuten bei $2 \cdot 10^{-3}$ Torr und 980°C). Da bei kleinen Drücken auch die Oxydation langsamer verläuft, liegt die Vermutung nahe, daß unvollständig abgelaufene Reaktionen die Ursache dieser Überschußleitung sind. Es wurden daher einige überschußleitende Proben sehr rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt, dem Ofen entnommen und dann mikroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich deutlich, daß alle überschußleitenden Proben Reste metallischen Kupfers als Inseln enthielten. Die Oxydation war also noch nicht vollständig verlaufen.

Führt man die Oxydation des Kupfers bei höheren Drücken aus, so treten solche ausgeprägten Zustände der Überschußleitung nicht auf, weil die Reaktionen zu rasch ablaufen und dadurch die Defektleitungsvorgänge von vornherein überwiegen. Gelegentliches rasches Absinken der Thermokraft für wenige Sekunden zeigt aber deutlich, daß auch hier eine Konkurrenz Überschußleitung — Defektleitung vorhanden ist.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, daß auch Proben, die in reinem Sauerstoff hergestellt wurden, gelegentlich solche Effekte zeigten.

Die eigentlichen Messungen wurden so ausgeführt, daß die Proben, wie beschrieben, bei 10 Torr Sauerstoffpartialdruck und 950°C hergestellt wurden. Sodann

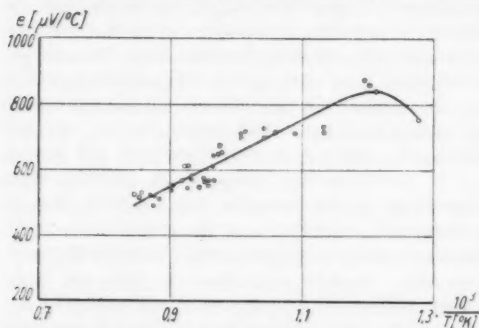


Abb. 2. Thermokraft des Kupferoxyduls in Abhängigkeit von $1/T$ ($^\circ\text{K}$) für $p = 1,7 \cdot 10^{-4}$ Torr

wurde der Sauerstoffdruck auf einen bestimmten Wert eingestellt und dort während der weiteren Messung konstant gehalten. Variiert wurde die Temperatur, gemessen wurde die Thermokraft. Bei jeder Temperatur

wurden mehrere Messungen gemacht, bis sich keine Änderung der Thermokraft mehr zeigte, also sicher der Gleichgewichtszustand erreicht war. In der Abb. 2 ist als typisches Beispiel einer derartigen Messung die Kurve $e(T)$ für einen Sauerstoffpartialdruck $p = \text{const.} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ Torr dargestellt.

Insgesamt wurden 16 derartige Kurven gemessen; einige davon sind in der folgenden Abb. 3 dargestellt, die vier charakteristische Punkte erkennen läßt:

1. Das Kupferoxydul ist im gesamten untersuchten Gebiet ein Defektleiter.

2. Für $e = e(T)$ und $p = \text{const.}$ zeigen alle Kurven eine Zunahme der Thermokraft mit fallender Temperatur.

Dieser Effekt wird hervorgerufen durch eine Verminderung des Sauerstoffüberschusses im Kupferoxydul mit fallender Temperatur, eine Beobachtung, die auch im Einklang mit den Böttgerschen³⁾ und Dünwald-Wagnerschen⁴⁾ Leitfähigkeitsmessungen steht, wie im folgenden gezeigt werden soll:

In einer Arbeit zur Theorie der differentiellen Thermokraft von Halbleitern hat Lautz¹²⁾ das Problem des Überschulhalbleiters ausführlich behandelt. Wendet man seine Gedankengänge auf den Defekthalbleiter an, so erhält man für die Thermokraft e im Grenzfall rein thermischer Gitterstreuung den Ausdruck

$$e = \frac{k}{\varepsilon} \cdot \left(2 - \ln \frac{n}{n^0} \right), \quad (1)$$

wobei

k Boltzmannsche Konstante

ε Ladung des Elektrons

n Konzentration der Defektelektroden im Grundband

$$n^0 = 2 \left(\frac{2\pi m^* k T}{h^2} \right)^{3/2}$$

m^* Scheinmasse der Defektelektroden

h Plancksches Wirkungsquantum.

Andererseits ist die Leitfähigkeit eines Defektleiters gegeben durch

$$K = \mu \cdot n \cdot \varepsilon, \quad (2)$$

wobei μ Beweglichkeit der Defektelektroden.

Damit geht (1) über in

$$e = \frac{k}{\varepsilon} \cdot \left(2 - \ln \frac{K}{\varepsilon \cdot \mu \cdot n^0} \right). \quad (3)$$

Die Beweglichkeit μ der Defektelektroden erhält man aus gleichzeitigen Halleffekts- und Leitfähigkeitsmessungen, wie z. B. denen von Schottky

¹²⁾ G. Lautz, Z. Naturforschg. 8a, 361 (1953).

und Waibel⁷⁾. Für Kupferoxydul ist etwa

$$\mu = 5 \text{ cm}^2/\text{Vsec.}$$

K ist eine Funktion von p und T , und die Zahlenwerte dafür können aus den Böttgerschen⁵⁾ bzw. Dünwald-Wagnerschen⁴⁾ Messungen entnommen werden. Damit sind in Gl. (3) alle Größen bekannt, und es läßt sich nunmehr

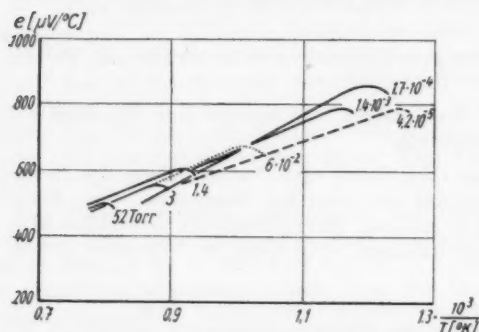


Abb. 3. Thermokraft des Kupferoxyduls in Abhängigkeit von $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) für $p = \text{const.}$, gemessen

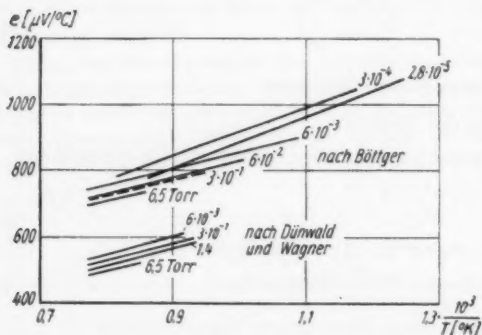


Abb. 4. Thermokraft des Kupferoxyduls in Abhängigkeit von $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$) und $p = \text{const.}$, errechnet aus den Böttgerschen bzw. Dünwald-Wagnerschen Leitfähigkeitsmessungen

und der „Ablösearbeit“ stimmen jedoch die Messungen der beiden Autoren vollständig überein. — Vermutlich ist die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten in Ausgangsmaterialien verschiedener Reinheitsgrade zu suchen, denn es ist bekannt, daß bei Halbleitern selbst geringe Mengen einer Verunreinigung den Wert der Leitfähigkeit beträchtlich verändern können.

3. Für $e = e(T)$ und $p = \text{const.}$ hat jede Kurve bei tiefer Temperatur kurz vor der Existenzgrenze $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ ein Maximum (vgl. Abb. 2).

die Thermokraftfläche $e(p, T)$ berechnen. Dabei findet man, daß sich bei Benutzung der Böttgerschen Werte fast genau das gleiche Bild ergibt wie in Abb. 3, nur liegen alle Thermokraftwerte um etwa $200 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ höher als die im vorliegenden Fall experimentell ermittelten. — Verwendet man dagegen die Dünwald-Wagnerschen Leitfähigkeitswerte zu dieser Vergleichsrechnung, so ergibt sich auch quantitative Übereinstimmung (vgl. Abb. 4). Allerdings erstreckt sich der von Dünwald und Wagner vermessene Bereich nur über einen kleinen Teil des Existenzgebietes. — Der Grund für diese Abweichung ist in der Tatsache zu suchen, daß Dünwald und Wagner bei ihren Messungen Leitfähigkeitswerte fanden, die um etwa eine Zehnerpotenz höher liegen als die Böttgerschen. Bezüglich der Druckabhängigkeit

Die
der E
CuO
Cu₂O-
treffen
liegen
die eig
Au
lauf d
Messu
decke
Di
eines
kann
keit i
4.
Torr
Di
Übers
zufüh
schlie
nehm
wäre
der L
auftri
Frage
schen
E
Druck
schuf
nach
zu K
Kupf
in di
das
über
Über
Sauer
sond
beric
N
nur
diert
nach
posit
oxyd
Defe

Die Abnahme der Thermokraft nach Erreichen des Maximums kurz vor der Existenzgrenze hat sehr wahrscheinlich ihren Grund in der Bildung von CuO an der Probenoberfläche. Dies bedeutet, daß die Existenzgrenze $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$, wie sie sich aus der Nernstschen Gleichung ergibt, nicht zutreffend sein kann. — Die Maxima aller gemessenen Thermokraftkurven liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit auf einer Geraden, die man wohl als die eigentliche Existenzgrenze betrachten muß.

Aus Leitfähigkeitsmessungen hat Hauße³⁾ schon früher auf diesen Verlauf der Existenzgrenze $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ geschlossen, und da sich die vorliegenden Messungen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Hauffeschen Angaben decken, können sie als eine Bestätigung derselben gelten.

Die Verlagerung der Existenzgrenze und das damit verbundene Auftreten eines Abfalls von $e = e(T)$ für $p = \text{const.}$ außerhalb des Existenzgebietes kann natürlich nicht von der Formel (3) erfaßt werden, da diese nur Gültigkeit im Existenzgebiet hat.

4. Für $e = e(p)$ und $T = \text{const.}$ nimmt e für Drucke kleiner als $1 \cdot 10^{-4}$ Torr ab, insbesondere bei tiefen Temperaturen.

Diese Abnahme ist wahrscheinlich auf das zusätzliche Auftreten von Überschublektronen neben den bereits vorhandenen Defektelektronen zurückzuführen. Aus den Böttgerschen Leitfähigkeitsmessungen⁵⁾ läßt sich schließen, daß bei weiterer Druckerniedrigung die Thermokraft weiter abnehmen sollte, da die Leitfähigkeitskurven eine fallende Tendenz zeigen. Dabei wäre es durchaus möglich, daß die Zahl der Überschublektronen auf Kosten der Defektelektronen so stark anwachsen würde, daß reine Überschubleitung auftritt. Die Nachprüfung dieser Vermutung ist jedoch unmöglich, da die in Frage kommenden Drucke außerhalb der zur Zeit experimentell zu beherrschenden Bereiche liegen.

Es liegt noch die Vermutung nahe, daß bei hohen Temperaturen und bei Drucken kleiner als $1 \cdot 10^{-4}$ Torr an der Existenzgrenze $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ eine Überschubleitung auftritt, wenn man diese Grenze vom Cu_2O -Gebiet her kommend nach dem Cu -Gebiet hin überschreitet, denn es sollte sich dabei die Probe zu Kupfer reduzieren. Bei geeigneter Wahl von p und T könnte infolge Kupferüberschusses die Probe zum Überschubleiter werden. — Experimente in dieser Richtung verliefen jedoch alle negativ, da aus dem Cu_2O -Gitter das Kupfer rascher herausdiffundiert als der Sauerstoff. Auf diese Weise überwiegt die elektronegative Komponente stets die elektropositive und eine Überschubleitung ist nicht möglich. Daß bei hoher Temperatur und niedrigem Sauerstoffdruck eine Reduktion der Probe als Ganzes nicht stattfindet, sondern die Probe vielmehr vollkommen verdampft, hat schon Biltz¹¹⁾ berichtet.

Nun wird auch verständlich, warum überschubleitendes Kupferoxydul nur während der Oxydation des Kupfers zu Cu_2O auftritt: Noch nicht oxydiertes Kupfer im Probeninneren wirkt gewissermassen als Bodenkörper und nach außen diffundierende Cu -Atome geben einen Überschuß der elektropositiven Komponente über die elektronegative. Ist alles metallische Kupfer oxydiert, so schlägt der Leitungsmechanismus von der Überschubleitung zur Defektleitung über.

Herrn Dr. Müser, Frankfurt, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Prof Dr. Schottky, Pretzfeld, für rege Anteilnahme. Für die Bereitstellung der Hilfsmittel bin ich Herrn Prof. Dr. Czerny, Frankfurt, zu Dank verpflichtet und Herrn Dr. Reinbach, Vakuumschmelze A.G., Hanau, für die Beschaffung des Ausgangsmaterials.

Frankfurt-Main, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1955.

In
in den
Poten
kerns
entwi
lich
wirku

In
Voraus
den N

das s
sowie
fahren
unter
verte
veral
wurd
in dr
abhä
wirku
gegen
für d
teilun
Kern
In
genau

1)
Physi
Natur
der A
und 2
wie i

Zur statistischen Theorie des Atomkerns

Von P. Gombás, E. Mágori, B. Molnár und É. Szabó

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Im Anschluß an zwei vorangehende Arbeiten von einem der Verfasser, in denen für die Wechselwirkung zwischen den Nucleonen ein Yukawasches Potential zugrunde gelegt wurde, wird die statistische Theorie des Atomkerns für zwei weitere Wechselwirkungspotentiale zwischen den Nucleonen entwickelt, wobei sich für die Dichteverteilung der Nucleonen ein wesentlich anderer Verlauf ergibt als im Falle eines Yukawaschen Wechselwirkungspotentials.

In zwei vorangehenden Arbeiten wurde von einem der Verfasser unter Voraussetzung einer skalaren Yukawaschen Wechselwirkungsenergie zwischen den Nucleonen von der Form

$$J = -\gamma \frac{e^{-r_{ij}/r_0}}{r_{ij}} \quad (1)$$

das statistische Modell des Atomkerns entwickelt und die Energie des Kerns sowie die Nucleondichte im Kern mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahrens in erster, zweiter und dritter Näherung bestimmt¹⁾. Diese Näherungen unterscheiden sich darin, daß in der ersten Näherung eine Gaußsche Dichteverteilung mit einem einzelnen Variationsparameter, in zweiter Näherung ein verallgemeinerter Dichteverlauf mit zwei Variationsparametern angesetzt wurde, der sich vom Gaußschen Verlauf beliebig unterscheiden kann, und in dritter Näherung die Neutronen- und Protonendichte voneinander unabhängig variiert wurden. Im Falle der genannten Yukawaschen Wechselwirkung führt die zweite und dritte Näherung praktisch zu keinerlei Änderung gegenüber der ersten und für die Nucleonenverteilung ergibt sich nicht nur für die leichten sondern auch für die schwersten Kerne eine Gaußsche Verteilung, die sich nur darin unterscheiden, daß die Dichteverteilung der schweren Kerne mit wachsendem r langsamer abklingt als die der leichten.

In der vorliegenden Arbeit soll nun mit demselben Verfahren wie in den genannten Arbeiten die Energie und Nucleondichte für die skalaren Wechsel-

¹⁾ P. Gombás, Ann. Physik (6) **10**, 253 (1952) im folgenden als I zitiert und Ann. Physik (6) **12**, 155 (1953) im folgenden als II zitiert. Man vgl. weiterhin P. Gombás, Nature (London) **170**, 362, (1952); **171**, 979 (1953). Eine sehr ausführliche Darstellung der Arbeiten I und II ist in den Arbeiten P. Gombás, Acta Phys. Hung. **1**, 329 (1952) und **2**, 223 (1952) zu finden. — Alle Bezeichnungen der vorliegenden Arbeit sind dieselben wie in I und II.

wirkungsenergien zweier Nucleonen von der Form

$$J = -\varepsilon e^{-r_{12}/r_0}, \quad (2)$$

$$J = -\varepsilon e^{-(r_{12}/r_0)^2} \quad (3)$$

berechnet werden, wo ε eine Konstante von der Dimension einer Energie bezeichnet; r_0 ist eine Konstante von der Dimension einer Länge, über die wir hier noch verfügen könnten, wir wählen sie jedoch wieder so wie in I, d. h. wir setzen sie mit der durch 2π dividierten Comptonschen Wellenlänge der π -Mesonen gleich. In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Berechnungen für diese Wechselwirkungsenergien in erster und zweiter Näherung auf genau dieselbe Weise wie in den genannten vorangehenden Arbeiten durchgeführt werden. Alle Bezeichnungen sind dieselben wie dort, so daß wir uns durchweg auf diese beziehen und uns sehr kurz fassen können²⁾.

Für die Kernenergien ergeben sich für die beiden Wechselwirkungen (2) und (3) mit dem experimentellen Befund etwas besser übereinstimmende Werte als mit der Yukawaschen Wechselwirkung. Besonders hervorzuheben ist,

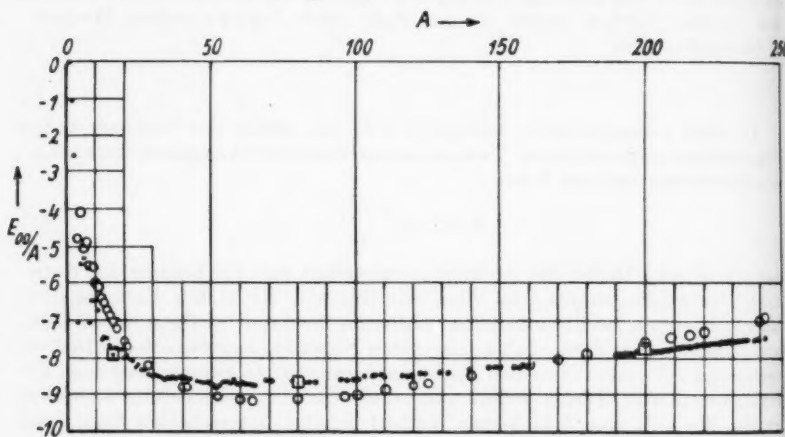


Abb. 1. Die auf ein Teilchen entfallende Kernenergie E_{00}/A in zweiter Näherung in MeV-Einheiten als Funktion von A für die Kerne, die für ein vorgegebenes A die tiefste Energie besitzen

- mit der Wechselwirkung (1) berechnet,
- mit der Wechselwirkung (2) berechnet,
- ▽ mit der Wechselwirkung (3) berechnet,
- empirische Werte.

Die mit der Wechselwirkung (3) berechneten Energien für $A = 80$ und 200 fallen praktisch mit den Stellen □ zusammen und wurden der besseren Übersicht halber nicht eingezeichnet

daß für die Wechselwirkung (2) die Energie der leichten Kerne bedeutend tiefer liegt als im Falle der Yukawaschen Wechselwirkung, wodurch sich für diese Kerne besonders im Falle der Wechselwirkung (2) eine bedeutend bessere

²⁾ Eine ausführliche Darstellung erscheint in der Acta Physica Hungarica.

Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergibt als für die Yukawa-sche Wechselwirkung. Die Resultate sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Die Lage der Isobaren mit tiefster Energie im (A, Z) -Diagramm erweist sich für die Wechselwirkung (3) und insbesondere für die Wechselwirkung (2) ebenfalls als etwas besser als mit der Yukawaschen Wechselwirkung (1).

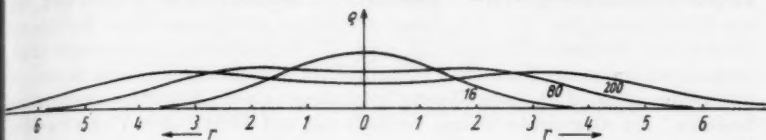


Abb. 2. Verlauf der Nucleondichte $\rho = \rho_n + \rho_p$ in zweiter Näherung für die Isobare tiefster Energie mit der Massenzahl $A = 16, 80$ und 200 im Falle der Wechselwirkung (2). r in r_0 -Einheiten

Gemäß dem Ansatz für die Nucleondichte [man vgl. I (15)] ergibt sich für die Nucleondichte für die beiden Wechselwirkungsenergien (2) und (3) in erster Näherung eine Gaußsche Verteilung, und zwar durchweg für alle Kerne. Im Gegensatz zu I und II erfährt jedoch die Nucleondichte der mittelschweren und schweren Kerne in zweiter Näherung eine wesentliche Änderung und zeigt für diese Kerne keinen Gaußschen Verlauf mehr, während die Nucleondichte der leichten Kerne auch für die Wechselwirkungen (2) und (3) einen Gaußschen Verlauf aufweist. Für mittelschwere Kerne ergibt sich im Kerninneren ein fast konstanter Dichteverlauf, während der Dichteverlauf der schweren Kerne um den Kernmittelpunkt eine Mulde aufweist (man vgl. Abb. 2), die darauf zurückzuführen ist, daß die Coulombsche Protonenabstoßung für die schweren Kerne so beträchtlich wird, daß die Protonen zufolge dieser Abstoßung an den Kernrand gedrängt werden und als Folge der starken Anziehungskräfte zwischen Protonen und Neutronen auch einen Bruchteil der Neutronen mit sich ziehen. Demzufolge entsteht am Kernrand eine relativ geringe Erhöhung und im Kernmittelpunkt eine relativ geringe Verminderung der Nucleondichte.

Der Unterschied zwischen dem Verlauf der Nucleondichten, die sich für die Yukawasche Wechselwirkung einerseits und für die Wechselwirkungen (2)

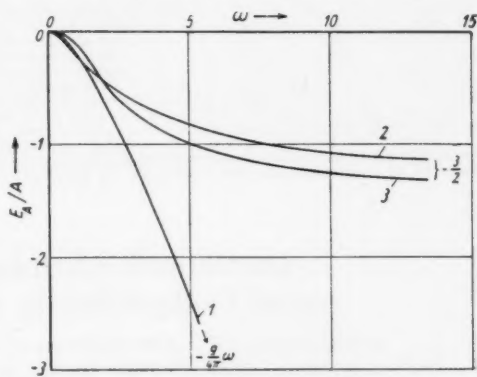


Abb. 3. Austauschenergie pro Teilchenzahl $E_A/A = (E_A^p + E_A^n + E_A^{pn})/A$ im Falle $N = Z = A/2$ und einer konstanten Nucleonenverteilung als Funktion von $\omega = (\frac{3}{2} \pi^2 r_0^3 \rho)^{1/3}$ für die Wechselwirkung (1) in γ/r_0 , für die Wechselwirkungen (2) und (3) in ϵ -Einheiten. Die neben den Kurven stehenden Zahlen weisen auf die Wechselwirkungsenergien (1), (2) und (3) hin

und (3) anderseits ergibt, ist darauf zurückzuführen, daß die Yukawasche Wechselwirkungsenergie für verschwindende Entfernung der wechselwirkenden Nucleonen eine Singularität aufweist, während dies für die Wechselwirkungsenergien (2) und (3) nicht der Fall ist. Zuzufolge dieses Unterschiedes ergibt sich auch zwischen den in all diesen Arbeiten zugrunde gelegten Austauschwechselwirkungsenergien der Nucleonen ein beträchtlicher Unterschied, der aus Abb. 3 ersichtlich ist. Aus dieser Abbildung ist klar zu sehen, daß die auf Grund der Wechselwirkungen (2) und (3) berechneten Austauschwechselwirkungsenergien der Nucleonen für große Nucleonendichten in eine Konstante übergehen, d. h. daß diese Wechselwirkungen einen Absättigungscharakter besitzen. Im Gegensatz hierzu verläuft die auf Grund der Yukawaschen Wechselwirkung berechnete Austauschwechselwirkungsenergie der Nucleonen für große Nucleonendichten wesentlich anders, und zwar geht sie in eine steil abfallende Gerade über, woraus ersichtlich ist, daß für die Yukawasche Wechselwirkung eine Absättigung der Kräfte nur zum Teil besteht.

Budapest, Physikalisches Institut der Universität für Technische Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1955.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 14
für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C
Ruf 21 981. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 3; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C
Salomonstr. 18 B, Fernruf: 63 105, 63 781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/150
des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik

Printed in Germany

Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 88/5

Sieben erschien:

Einführung in die Quantenelektrodynamik

Von Dr. Walter Thirring

XII, 122 Seiten mit 18 Abbildungen. Gr. 8°

Ganzl. DM 17.50

VERLAG FRANZ DEUTICKE, WIEN

Anorganisch-chemische Experimentierkunst

Von Prof. Dr.-Ing. habil. HERMANN LUX

Institut für anorganische Chemie der Universität München

XVII, 651 Seiten mit 358 Abbildungen im Text. 1954. Gr. 8°

DM 29.60, Leinen DM 31.—

Das vorliegende Buch stellt ein Gegenstück zu dem Werk von C. Weyand, „Organisch-chemische Experimentierkunst“ dar. Es behandelt die präparativen Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie bzw. der Chemie überhaupt in wissenschaftlicher, knapper Darstellung sowohl von apparativen wie chemischen Gesichtspunkten aus. Die Umsetzungen der anorganischen Chemie spielen sich in einem weit größeren Bereich der Temperatur und der Aggressivität ab als jene der organischen Chemie. Die rein apparativen Probleme der anorganischen Chemie sind dementsprechend schwieriger und ihre Behandlung nimmt einen größeren Raum ein. Besonderer Wert wurde auf die kritische Beschreibung der wichtigsten Operationen, die Darstellung aller bestehenden experimentellen Möglichkeiten und die Angabe wichtiger und weiterführender, insbesondere neuerer Literaturstellen gelegt. Das Buch wendet sich an alle, die mit anorganischen Stoffen chemisch experimentieren und soll ein Ratgeber für den Chemiker der Forschung und der Industrie, den Physiker und den Studenten sein.

Praktische Einführung in die physikalische Chemie

Von Prof. Dr. K. LOTHAR WOLF, Kirchheimbolanden

und Dr. habil. HANS GEORG TRIESCHMANN, Ludwigshafen/Rh.

3., neubearbeitete Auflage

VIII, 255 Seiten mit 66 Abb. i. Text. 1954. Gr. 8. DM 8.10, Halbleinen DM 9.70

Tonindustrie-Zeitung u. keram. Rundschau: Auf leicht verständliche und trotzdem wissenschaftliche Art vermitteln die beiden Verf. zuerst die theoretischen Grundlagen und daran anschließend die praktischen Versuche, die zum Verständnis der Physikalischen Chemie geeignet sind. Besonders erfreulich ist die klare, einfache Behandlung des Stoffes, was besonders angenehm bei den schwierigeren elektrochemischen Problemen ins Auge fällt. Im Kapitel über Elektrochemie erfährt der Leser, welche Vorgänge sich an den Elektroden abspielen, wie Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden, wie man Überführungszahlen bestimmt, wie eine konduktometrische Titration durchgeführt wird. Von den Studierenden der Chemie wird das Buch gerne als Ergänzung bei den gestellten Praktikumsaufgaben herangezogen werden. Schil.

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Sachen erschien:

ARBEITSTAGUNG FESTKÖRPERPHYSIK II

vom 8.-11. April 1954 in Dresden

Redaktion Dr. K. W. BÖER, Berlin

219 Seiten mit 205 Abbildungen im Text. 1955. Gr. 8°. DM 21.—

Inhaltsverzeichnis:

O. STASIW: Photochemische Prozesse in Ionengittern / Ch. VOLKE: Das Absorptionsspektrum von Silberhalogenidkristallen mit Schwefel-, Selen- und Tellurzusatz im Wellenlängengebiet von 430–700 m μ / K. W. BÖER, E. BORCHARDT und W. BORCHARDT: Über photochemische Vorgänge in CdS / B. ECKSTEIN und R. SEIWER: Die Absorption von Quarz bei hohen Temperaturen / H. RADELT und R. SEIWER: Die Verschiebung der Absorptionskante von CdS bei tiefen Temperaturen / E. WAIBEL und R. SEIWER: Die Quantenausbeute von CdS bei Zimmertemperatur / Z. MATYÁS: Zur Theorie des Schmelzens von Ionenkristallen / T. A. HOFFMANN: Eine quantenchemische Betrachtung des Einflusses von Verunreinigungen in Kristallen / F. H. EDER: Entropie und Verfestigung / P. TÄUBERT: Beitrag zur Theorie der Verfestigung / G. LEHMANN: Zum röntgenographischen Nachweis von Versetzungen / H. BACHMANN: Optische und mechanische Untersuchungen der Feinstruktur der Metallplastizität / P. V. RÖNNE: Korngrößeneinfluß und Einfluß der tiefen Temperatur auf die dynamische Bruchfestigkeit von Aluminium / E.-J. GIESSMANN: Zur Verformung von Zugstäben aus Stahl bei hohen Geschwindigkeiten / G. JASTRAM: Plastisches Verhalten von Kupferdrähten bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten / F. MÖGLICH: „Verbotene“ Elektronenübergänge in festen Körpern / E. A. NIEKISCH: Über die Bestimmung der Beweglichkeit bei Photoleitern nach der Wechsellichtmethode und die Anwendung dieser Methode auf die Leitfähigkeit von CdS bei tiefen Temperaturen / W. M. BUTTLER und W. MUSCHEID: Über den Einfluß des elektrischen Kontaktes bei Untersuchungen an Kadmiumsulfid-Einkristallen / I. POPPE: Potentialmessungen an CdS-Kristallen / E. SCHNÜRER: Absorption von Röntgenstrahlen in CdS / G. WILKE: Über Verlustwinkelmessungen an AgBr / P. SÜPTITZ: Untersuchungen über die Driftbeweglichkeit von Elektronen in Silberchlorid / F. ECKART: Leitfähigkeitsmessungen am Selen / F. ECKART und A. SCHMIDT: Zum Wechselstrom-Verhalten von Selen-Gleichrichtern / G. WALLIS: Zum äußeren Photoeffekt an Caesium-Antimon-Photokathoden / G. WALLIS: Absorptions- und Widerstandsmessungen an Wismut-Caesium und Antimon-Caesium-Photokathoden in verschiedenen Formierzuständen / B. MÜHLSCHLEGEL: Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern bei tiefen Temperaturen / W. BRAUER: Bemerkungen zur Theorie der Sekundäremission der Metalle / R. ROMPE: Zur Diskussion über Fragen des elektrischen Durchschlages / K. W. BÖER und U. KÜMMEL: Elektrisch angeregte Glowkurven / K. W. BÖER und U. KÜMMEL: Ein experimenteller Beitrag zum Problem des elektrischen Durchschlages / W. HOLZMÜLLER: Boltzmann-Statistik und Wärmewellen im festen Zustand / G. SCHEIDLER: Untersuchung der magnetischen Streufelder an der grobkristallinen Oberfläche einer kompakten Kobalt-Probe mittels Elektronenstrahl / E. FISCHER: Störungen der Domänenstruktur von Seignettesalzeinkristallen durch mechanische Einflüsse / R. SCHRIMMANN: Elektronische Wechselwirkung zwischen Metalloberflächen und adsorbierten Fremdmolekeln / G. HEBER: Über die Elektronen-Zustände von Molekülkristallen / K. ŠMIRNOV: Über die Reindarstellung von Eisen / J. BROŽ: Magnetische Eigenschaften von reinem Eisen / A. PIEKARA: Nichtlinearität der dielektrischen Polarisation von BaTiO₃ oberhalb der Curie-Temperatur / H. RICHTER und G. BREITLING: Struktur des amorphen Sb, Se und des glasigen B₂O₃

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG